

Ermittlung von Parametern zur Beschreibung von atmosphärisch relevanten Phasenübergängen

Dissertation zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen
vorgelegt von

Swen Wagner
aus Westerkappeln

Tag der Disputation: 18. Juni 2003

Vorsitzender der Prüfungskommission:	Prof. Dr. Paul Rademacher
Gutachter:	Prof. Dr. Reinhard Zellner
	Prof. Dr. Hartmut Herrmann

Statt eines Vorworts Worte zum Dank

Zunächst einmal möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Reinhard Zellner bedanken für die Bereitstellung dieses interessanten Themas, dass er mich überzeugt hat, doch noch weiterzumachen und darüber hinaus für die zugegebenermaßen manchmal nervigen Diskussionen. Im Laufe dieser Jahre durfte ich viel von ihm lernen, auch über das rein Fachliche hinaus. Herrn Prof. Dr. Hartmut Herrmann danke ich für die prompte Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein größter Dank gilt Herrn Dr. Ernst-Peter Röth, der mich all die Jahre intensiv begleitet hat und mich nie so klein gemacht hat, wie ich mich manchmal fühlte, der mich mit großer Umsicht wissenschaftlich und menschlich vorangebracht hat und somit großen Anteil am Gelingen dieses Opus trägt. Ich möchte mich hiermit öffentlich und aufrichtig dafür entschuldigen, ihn zu Studienzeiten für einen Bauerntrampel gehalten zu haben. Er hat mich eines Besseren belehrt.

Als Letzter „meiner“ Generation kann ich noch mal die Gelegenheit ergreifen, dem AK Zellner der letzten Jahre für ein prima Arbeitsklima zu danken, auch wenn dieses Wohlfühlen möglicherweise negativen Einfluss auf die Geschwindigkeit meines Abschlusses hatte. Bei Fragen hattet ihr stets ein offenes Ohr. Ich kann nicht alle Namen nennen, sonst würde das noch mehr den Rahmen sprengen, als es dieses Werk so schon tut: Dr. Christian Mund, meinen „Schreibtischgegenüber“, der mir, zusätzlich zu all seinen anderen Qualitäten, in all den Jahren nicht eine einzige Antwort schuldig blieb; Dr. Sabine Seisel, die fachlich und menschlich eine große Integrationsfigur ist; Dr. Werner Kummer für stete Hilfsbereitschaft in jeder Hinsicht, aber auch Herrn Dipl.-Chemiker Carsten Lomann, der mich wieder einmal davon überzeugt hat, Menschen nicht nur nach ihrem ersten Eindruck zu bewerten. Daneben möchte ich noch die Doctores Karin Dämmer, Gerd Dippel, Dirk Hölscher und Thomas Umschlag nennen- ihr habt mir gezeigt, dass kein Unterschied zwischen den „Kollegen“ im hochdeutschen Sinne und den „Kollegen“ in Ruhrgebietslesart bestehen muss. Außerdem geht mein Dank an Dr. Marina Schwanz für Motivation und manch kritische Anmerkung zu dieser Arbeit.

Auch wenn es kontraproduktiv erscheint:

Last but not least danke ich neben den „Auf-die-Füße-Tretern“ auch all jenen Menschen, die neben dem Hauptfaktor Swen Wagner dazu beigetragen haben, dass das Entstehen dieser Dissertation so viel Zeit in Anspruch genommen hat. Selbst wenn ihr nicht versteht, was sonst zwischen diesen Buchdeckeln steht: Ihr habt meinen Horizont enorm erweitert und mein Leben um vieles bereichert, was es für mich lebenswert macht.

Karfreitag 2003

τετέλεσται.

Joh. 19,30

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	2
2	Modell der Gasaufnahme an Grenzflächen.....	2
2.1	Allgemeine Beschreibung und Begriffsklärung.....	2
2.2	Die Ortsabhängigkeit der Konzentrationen.....	2
2.2.1	Ebene Phasengrenzflächen.....	2
2.2.2	Kugelförmige Phasengrenzflächen.....	2
2.2.3	Volumen- und Oberflächenproportionalität.....	2
2.3	Herleitung der Phasentransferprozesse.....	2
2.3.1	Das Konzept des Widerstandsmodells.....	2
2.3.2	Das Konzept der charakteristischen Zeiten nach Schwartz.....	2
2.3.3	Prozessbeschreibung anhand von Flüssen.....	2
2.3.4	Äquivalenz der Gleichungen.....	2
2.4	Temperaturabhängigkeiten.....	2
2.5	Grenzfallbetrachtung.....	2
2.6	Unterschiede zwischen Labor- und atmosphärischen Oberflächen.....	2
3	Methodik der Bestimmung von Fundamentalkoeffizienten.....	2
3.1	Grundgleichung und ihre einzelnen Beiträge.....	2
3.2	Bestimmung der Fundamentalkoeffizienten am Beispiel der Aufnahme von Ozon.....	2
3.2.1	Die Aufnahme von Ozon auf Eisoberflächen.....	2
3.2.2	Die Aufnahme von Ozon auf wässrigen Lösungen.....	2
3.3	Anwendungsbeispiel für eine weitere Verwendung der ermittelten Daten.....	2
4	Ergebnisse und Diskussion: Substratspezifische Aufnahme von Gasmolekülen.....	2
4.1	Grundsätzliche Überlegungen zur Auswahl.....	2
4.2	NO ₂	2
4.3	NO ₃	2
4.4	N ₂ O ₅	2
4.5	HONO.....	2
4.6	HNO ₃	2
4.7	ClNO ₂	2
4.8	ClONO ₂	2
4.9	NH ₃	2
4.10	Ozon.....	2
4.11	OH.....	2
4.12	HO ₂	2
4.13	H ₂ O ₂	2
4.14	SO ₂	2
4.15	HCl.....	2
4.16	HOCl.....	2
4.17	HBr.....	2
4.18	HOBr.....	2
4.19	BrNO ₂	2
4.20	BrONO ₂	2
4.21	HI.....	2
5	Zusammenfassung.....	2
6	Literaturverzeichnis.....	2
7	Anhang: Experimentelle Details.....	2
7.1	NO.....	2
7.2	NO ₂	2
7.3	NO ₃	2
7.4	N ₂ O ₅	2
7.5	HONO.....	2
7.6	HNO ₃	2
7.7	NOCl.....	2
7.8	ClNO ₂	2

7.9	ClONO ₂	2
7.10	NH ₃	2
7.11	Ozon.....	2
7.12	OH.....	2
7.13	HO ₂	2
7.14	H ₂ O.....	2
7.15	H ₂ O ₂	2
7.16	SO ₂	2
7.17	SO ₃	2
7.18	Cl ₂	2
7.19	HCl.....	2
7.20	HOCl.....	2
7.21	ClO.....	2
7.22	HBr.....	2
7.23	HOBr.....	2
7.24	BrO.....	2
7.25	BrNO ₂	2
7.26	BrONO ₂	2
7.27	HI.....	2
7.28	Carbonylverbindungen.....	2
7.28.1	Formaldehyd (HCHO).....	2
7.28.2	Acetaldehyd.....	2
7.28.3	Aceton.....	2
7.29	Sonstige Moleküle.....	2
7.29.1	Weitere organische Moleküle.....	2
7.29.2	ClOOCl.....	2
7.29.3	N ₂ O ₄	2
7.30	Kurzzusammenfassung der experimentellen Bedingungen.....	2

Symbolverzeichnis

α	Massenakkommodations- oder Haftkoeffizient
γ	Aufnahmekoeffizient
η	Viskosität [$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$]
φ	Prozesskonstante, bezogen auf die Gasphase [cm s^{-1}]
κ	Prozesskonstante, bezogen auf die Oberfläche [s^{-1}]
Σ_v	Atomdiffusionsvolumen nach Fuller [cm^3]
τ	charakteristische Zeit [s]
a	Partikelradius [cm]
a_X	Radius des Moleküls X [cm]
c_g	Konzentration in der Gasphase [cm^{-3}]
c_l	Konzentration in der flüssigen Phase [mol L^{-1}]
D_{Index}	Diffusionskoeffizient in der indizierten Phase [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
F	Korrekturterm für kleine Partikel ($= \coth(q) - 1/q$)
j	Fluss [$\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]
k_B	Boltzmann-Konstante ($= 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
K_H	Henry-Koeffizient [$\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$]
L	Adsorptionskonstante [m]
$m(X)$	Molalität der Lösung an X [mol kg^{-1}]
M_{AB}	Molekulargewicht [g mol^{-1}]
N_L	Loschmidt-Zahl ($= 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
n_s	Teilchenzahldichte auf der Oberfläche [cm^{-2}]
n.b.	nicht beobachtet
n.s.	nicht sensitiv
p_X	Partialdruck der Substanz X [bar]
P	Gesamtdruck [bar]

q	diffuso-reaktiver Parameter $\left(= a \cdot \sqrt{\frac{k}{D_l}} \right)$
r	Molekölradius [nm]; auch Ortsvektor bei Betrachtung der Ortsabhängigkeit (Kap. 2.3 und 7)
R	allgemeine Gaskonstante ($= 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
RF	relative Feuchte
S	spezifische Oberfläche $\left[\frac{\text{cm}^2 \text{ kondensierte Phase}}{\text{cm}^3 \text{ Gasphase}} \right]$
T	Temperatur [K]
\bar{v}	mittlere Molekülgeschwindigkeit [cm s^{-1}]
X	Molanteil einer Säure in Wasser [$\text{mol HX (mol H}_2\text{O)}^{-1}$]
$x_{\text{Säure}}$	Gehalt der entsprechenden Säure in Gewichts-%.

Indizes:

g	gasförmig
l	flüssig
f	fest
s	Oberfläche
ads	Adsorption
des	Desorption
$diff$	Diffusion
rxn	Reaktion
seg	Segregation
sol	Solvatation
srx	Oberflächenreaktion

Abkürzungsverzeichnis Methoden:

CL	Chemilumineszenz
DOAS	Differential Optical Absorption Spectroscopy
DT	Droplet train
FR	Flussreaktor
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
IC	Ionenchromatographie
KC	Knudsenzelle
LA	Laser-Absorption
LF	laminarer Fluss
LIF	Laser induzierte Fluoreszenz
MS	Massenspektrometrie
ND	Niederdruck
TB	Thermodynamische Berechnung
wwR	wetted wall-Reaktor: mit Flüssigkeit beschichteter Flussreaktor

1 Einleitung

Die Atmosphäre ist ein komplexes System von miteinander gekoppelten chemischen und physikalischen Prozessen. Computergestützte Modellrechnungen ermöglichen ein besseres Verständnis dieser Systeme, indem sie Ergebnisse von Laborexperimenten und Feldmessungen verbinden und durch Simulationen den Einfluss der unterschiedlichen Parameter zeigen. Geben solche Modelle unter Verwendung realer Anfangsbedingungen den tatsächlichen Verlauf der Vorgänge wieder, sind – unter Annahme gewisser Szenarien – Voraussagen über künftige Entwicklungen möglich. Ergebnisse dieser Voraussagen dienen häufig als Grundlage politischer Entscheidungen, wie es zum Beispiel 1987 mit dem Protokoll von Montreal zum Verbot der FCKW geschehen ist. Diese Substanzklasse wurde als hauptverantwortlich für die Prozesse identifiziert, die die regelmäßig wiederkehrende starke Verminderung der Ozonkonzentration in der winterlichen polaren Stratosphäre („Ozonloch“) verursachen (World Meteorological Organization 1995).

Mit dem zunehmenden Verständnis der Mechanismen, die zum Ozonloch führen (Farman *et al.* 1985, Solomon *et al.* 1986, Mc Elroy *et al.* 1986, Crutzen und Arnold 1986, Tuck *et al.* 1989) weiß man, dass Partikel eine wichtige Rolle in der Chemie der Atmosphäre spielen. Einerseits dienen sie als Senken und Quellen für bestimmte Spezies, andererseits können sie chemische Reaktionen katalysieren und den Strahlungshaushalt der Erde beeinflussen (Finlayson-Pitts und Pitts 1986, Feigelson 1984, Kondratyev 1999, Seinfeld und Pandis 1998, Zellner 1999).

Unter „heterogener Chemie“ versteht man in der Atmosphärenchemie alle Prozesse, die auftreten, wenn Gasmoleküle mit Partikeln wechselwirken. Dazu gehört die Wechselwirkung von Gasen sowohl mit flüssigen als auch mit festen Partikeln.

Bei der Diskussion um die Effekte heterogener Chemie wird oft auch der Begriff Aerosol verwendet. Hierunter versteht man eine Suspension fester und/oder flüssiger kleiner Partikel in Luft, also die Gesamtheit der kondensierten Materie einschließlich der sie umgebenden Luft (Finlayson-Pitts und Pitts 1986). In dieser Arbeit soll die Rede sein von Partikeln in Abgrenzung zu gasförmigen Molekülen.

In der Atmosphäre treten verschiedene Arten von Partikeln auf, die nach unterschiedlichen Kriterien wie Größe, Entstehungsmechanismus, Komponenten oder Phasen klassifiziert werden können. Einen Überblick über verschiedene Arten von Aerosolpartikeln gibt Abbildung 1-1. Grobe Teilchen gelangen direkt durch Aufwirbelung von Staub oder über Meeren in Form von stark salzhaltigen Partikel in die Atmosphäre (Börensén 2000). Physikalisch-chemische Vorgänge, z.B. die Kondensation von Gasmolekülen oder deren Anlagerung an vorhandene Kondensationskeime (Kondratyev 1999, Pruppacher und Klett 1978) erzeugen kleinere Teilchen. Wichtige Eintragsformen sind auch die Biomasseverbrennung oder andere anthropogene Emissionen sowie Vulkanausbrüche (Kondratyev 1999, Zellner 1999). So unterschiedlich wie die Entstehung ist dementsprechend auch die Beschaffenheit (Zusammensetzung, Größe, Oberfläche,...) atmosphärischer Partikel.

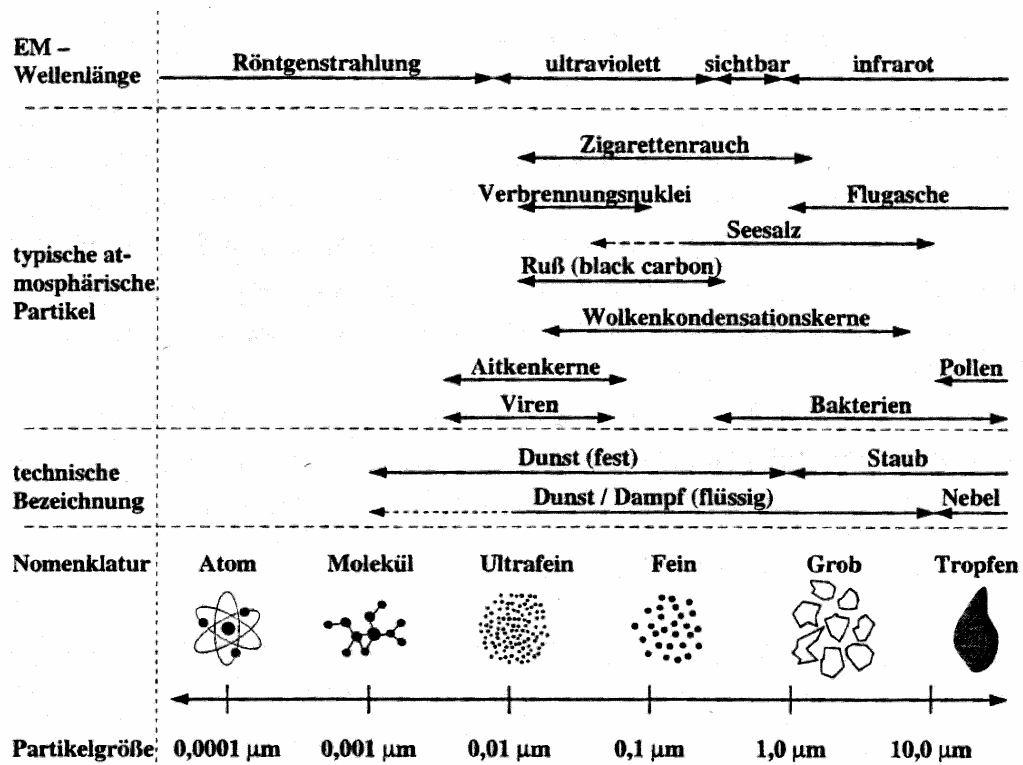


Abbildung 1-1: Größenbereiche von Aerosolpartikeln (Börensens 2000).

Um die Chemie der Atmosphäre im Detail zu modellieren, bedarf es enormer Rechenkapazität. Da Aufwand und Resultat nicht immer in einem sinnvollen Verhältnis stehen, müssen in der Berechnung atmosphärischer Prozesse Annahmen gemacht werden, die eine Reduktion der zu verwertenden Daten erlauben (Schnoor 1996). Beispielsweise werden manche Faktoren nicht in jedem Rechenschritt neu bestimmt, sondern gehen mittels vereinfachender Parametrisierung ein (Ruhnke und Röth 1995). So gibt es bei den verschiedenen Modellen solche, die nur höhen- oder zusätzlich breiten aufgelöst sind, ebenso wie dreidimensionale Modelle. Damit letztere in vernünftigem Zeitmaßstab erfasst werden können, wird hierbei oftmals die Chemie vereinfacht parametrisiert.

Wenn zusätzlich zu der Meteorologie und der Gasphasenchemie auch noch Aerosole berücksichtigt werden, müssen an anderer Stelle Vereinfachungen angestrebt werden. So wurde lange Zeit in Modellrechnungen die Wechselwirkung von Gasphase und kondensierter Phase als ein Gleichgewicht angenommen und mittels Henry-Koeffizienten parametrisiert (z.B. Walcek *et al.* 1997, Ruhnke und Röth 1995). Mittlerweile ist jedoch bekannt, dass nicht alle atmosphärischen Bedingungen ein Gleichgewicht zwischen den Phasen etablieren.

In Laborversuchen wurde die Wechselwirkung gasförmiger Spezies mit verschiedensten Partikeln untersucht und die Parameter der zeitabhängigen Prozesse bestimmt (Allanic *et al.* 1997, Flückiger *et al.* 1998, Hanson und Ravishankara 1992, Oppliger *et al.* 1997). Dabei wurden in den Experimenten unterschiedliche Methoden angewendet, die jeweils nur einen Ausschnitt an Bedingungen, die in der Atmosphäre herrschen, wiedergeben können. Typische Reaktoren zur Untersuchung heterogener Prozesse sind *Knudsenzellen* (Baldwin und Golden 1979, De Haan und Finlayson-Pitts 1997, Seisel *et al.* 1997, Tolbert *et al.* 1987), *Flussreaktoren mit beschichteten Wänden* (Abbatt und Molina 1992, Chu *et*

al. 1993a, Hanson und Ravishankara 1991), *Tropfenstrahlapparaturen* (Bongartz *et al.* 1994, Gardner *et al.* 1987, Jayne *et al.* 1990), *Blasensäulen* (Kleffmann *et al.* 1998), *Aerosolkammern* (Kamm *et al.* 1997, Saathoff *et al.* 2001), *Levitationsreaktoren* (Mund 2001) oder *Streuapparaturen* (Behr *et al.* 2001, Morris *et al.* 2000).

Nicht in jeder Apparatur kann man sowohl feste als auch flüssige Oberflächen einsetzen. Die Kontaktzeit von Partikel und Substrat kann in den Experimenten ebenso variiert werden wie beispielsweise die Oberfläche. Ein Beispiel hierfür sind Tropfenstrahlapparaturen (Bongartz *et al.* 1994), die durch Tropffrequenz und Tropfengröße variabel sind. Es können Filme untersucht werden und Einzelpartikel (Hanson 1998). Es sind Messungen über einen weiten Temperaturbereich ebenso möglich wie eine systematische Änderung von Schichtdicken (Hanson und Ravishankara 1992a, Chu *et al.* 1993), um Oberflächeneffekte von Prozessen im Volumen zu unterscheiden. Des Weiteren kann die Zusammensetzung einer Lösung (Utter *et al.* 1992) ebenso variiert werden wie die Luftfeuchtigkeit (Zhang *et al.* 1994). All dies spiegelt einen großen und dennoch unvollständigen Ausschnitt realer Bedingungen wider.

Während in der Atmosphäre Oberflächen für einen längeren Zeitraum der Umgebung ausgesetzt sind und sich dadurch ein stationärer Zustand ausbilden kann, gibt es im Labor neben Gleichgewichtssituationen auch oftmals frische, sich erneuernde Oberflächen, die so in der Atmosphäre nicht auftauchen. So kann man beispielsweise Messungen in der Tropfenstrahlapparatur zwar für einen gewissen Zeitraum mit fallenden Regentropfen vergleichen, aber diese durchlaufen eine möglicherweise belastete Atmosphäre (Spelsberg 1984), wohingegen die Tropfen im Labor stets neu und chemisch rein gebildet werden. Je nach Zielsetzung kann es sich bei diesen um reines Wasser oder wässrige Lösungen handeln.

Gerade im Fall von atmosphärischen Schwefelsäurepartikeln ist es darüber hinaus wichtig zu wissen, in welcher Phase die Partikel vorliegen, da je nach Zusammensetzung Partikel sehr stark unterkühlt sein können, bevor ein Kristallisationsprozess einsetzt, was wiederum zu verändertem Aufnahmeverhalten führt (Mund 2001).

Zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Gasphase und kondensierter Phase in Modellrechnungen wurde ein der Geschwindigkeitskonstante homogener Reaktionen analoger Aufnahmekoeffizient γ definiert. Dieser ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen, welches auf ein Partikel trifft, irreversibel aus der Umgebung entfernt wird, sei es durch Oberflächen- oder Volumenprozesse.

Aufnahmekoeffizienten beschreiben den Verlust an Gasphasenspezies an Oberflächen. Diese Nettogröße lässt sich im Labor bestimmen; sie ist jedoch stark von den experimentellen Bedingungen abhängig. Da die Abhängigkeiten von Parametern wie der Temperatur, der Oberfläche, der Zusammensetzung oftmals auch gegenläufig sind, können Aufnahmekoeffizienten nicht problemlos in Modelle implementiert werden, sondern müssen differenziert behandelt und je nach Bedingungen neu bestimmt werden.

In der Literatur wird oftmals die Analyse von Aufnahmeexperimenten mittels des sogenannten Widerstandsmodells vorgenommen (Barker *et al.* 1995). Gerade in Bezug auf chemische Reaktionen lässt sich ein Widerstandsmodell nicht ohne Weiteres erweitern. Hierbei handelt es sich um den Versuch, die verschiedenen Prozesse, die während des Übergangs eines Gasmoleküls in ein Partikel auftreten können, in anschaulicher Weise zu verknüpfen. Die verwendeten Formeln sind jedoch stets an das aktuelle Problem angepasst

und beinhalten nur die Terme, die experimentell auftreten, so dass sich die Gleichungen zur Auswertung der verschiedenen Experimenten unterscheiden und überlagern können. Dies wird oftmals durchgeführt, da eine geschlossene Lösung der verwendeten Differentialgleichung sonst nicht möglich ist.

Laboruntersuchungen, die Aufnahmekoeffizienten von Gasen in kondensierter Phase bestimmen, scheinen sich oftmals zu widersprechen. Dies ist jedoch erklärlich, da sich die Experimente mitunter stark voneinander unterscheiden, sowohl in der Technik als auch in den Bedingungen. Aus der Gesamtheit der Untersuchungen lässt sich aber ein vollständiges Bild der heterogenen Verlustprozesse erzielen, wenn man die Ergebnisse verschiedener Laborexperimente miteinander kombiniert. Aus diesem Literaturabgleich sind somit allgemein gültige Fundamentalkoeffizienten zu erhalten. Bis dato gibt es zwar Verzeichnisse über Netto-Aufnahmekoeffizienten (z.B. IUPAC 2001) oder Henry-Koeffizienten (z.B. Sander 1999), aber keinen Gesamtüberblick über die Resultate der einzelnen Prozesse, die zur allgemeineren Modellierung verwendet werden können.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein System fundamentaler Parameter zu entwickeln, das es erstmalig ermöglicht, die Aufnahme von Gasen auf Oberflächen unter beliebigen meteorologischen Bedingungen zu simulieren. Diese Parameter beschreiben die Prozesse, die jedes Molekül bis zur endgültigen Aufnahme im Partikel durchlaufen kann. Hierzu zählen der Haftprozess, die Solvation, Reaktionen auf der Oberfläche und im Partikel. Die auftretenden Transportprozesse werden anhand der Massenkontinuitätsgleichungen an den jeweils betrachteten Stellen beschrieben. Darüber hinaus werden die einzelnen Prozesse bei der Aufnahme auf ihre Sensitivität für den Gesamtvorgang untersucht und dabei eine Abschätzung gemacht, durch welche Prozesse die Aufnahme bestimmt wird.

Der in dieser Arbeit hergeleitete Formalismus ist für die Verwendung in Modellen der Chemie der Atmosphäre vorgesehen. Die Fundamentalkoeffizienten können Laborstudien, in denen auch die Zeitabhängigkeit eine große Rolle spielt, nicht beschreiben. In den meisten Fällen sind aber die hergeleiteten Parameter präzise genug, um eine Reihe an Messungen simulieren zu können. Wenn Oberflächenreaktionen nicht zu vernachlässigen sind, lassen sich oft die Parameter nicht genau bestimmen. In diesen Fällen wurden Analogien gesucht, die wissenschaftlich begründet sind. Inwieweit diese dann zutreffen, müssen weitere Experimente in der Zukunft zeigen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt:

In Kapitel 2 werden die Prozesse, die bei der Wechselwirkung von Gasmolekülen mit kondensierten Partikeln eine Rolle spielen, vorgestellt und aus der Bedingung der Massenkontinuität an allen Stellen die Flussgleichung hergeleitet, in die die Fundamentalkoeffizienten eingehen.

In Kapitel 3 wird die Vorgehensweise zum Erhalt der Fundamentalkoeffizienten aufgezeigt. Dies wird am Beispiel der Aufnahme von Ozon auf Eis sowie in Lösungen unterschiedlicher Substanz und Konzentration demonstriert.

Kapitel 4 beinhaltet nach Auflistung der in der Arbeit verwendeten Literaturwerte die Ergebnisse für erhaltene Fundamentalkoeffizienten sowie eine Diskussion der Parametrisierung im Vergleich zu den Messwerten. Die Messbedingungen und Bemerkungen zu den einzelnen Studien finden sich im Anhang, Kapitel 7.

Die wesentlichen Schlussfolgerungen werden in Kapitel 5 zusammengefasst.

2 Modell der Gasaufnahme an Grenzflächen

2.1 Allgemeine Beschreibung und Begriffsklärung

Unter heterogenen chemischen Prozessen versteht man im weitesten Sinne alle, die eine Phasengrenze beinhalten. In dieser Arbeit soll der Begriff jedoch enger verwendet werden, indem er nur die Wechselwirkung von Gasmolekülen mit kondensierten, festen oder flüssigen, Partikeln umfasst. Hierzu zählen sowohl die eigentliche Aufnahme als auch Folgeprozesse.

Allgemein laufen die folgenden Prozesse bei einem Phasenübergang ab:

- Diffusion in der Gasphase zum Partikel
- Adsorption (Akkommodation)
- Reaktionen an der Oberfläche
- Solvation (Lösung im Teilchen)
- Diffusion im Teilchen
- Reaktionen im Teilchen
- Segregation (Abstreifen der Solvathülle auf dem Weg zurück zur Grenzfläche)
- Desorption
- Diffusion in der Gasphase vom Teilchen weg

Die in Frage kommenden Prozesse für den Phasenübergang im engeren Sinne sind in Abbildung 2-1 als Flussdiagramm dargestellt.

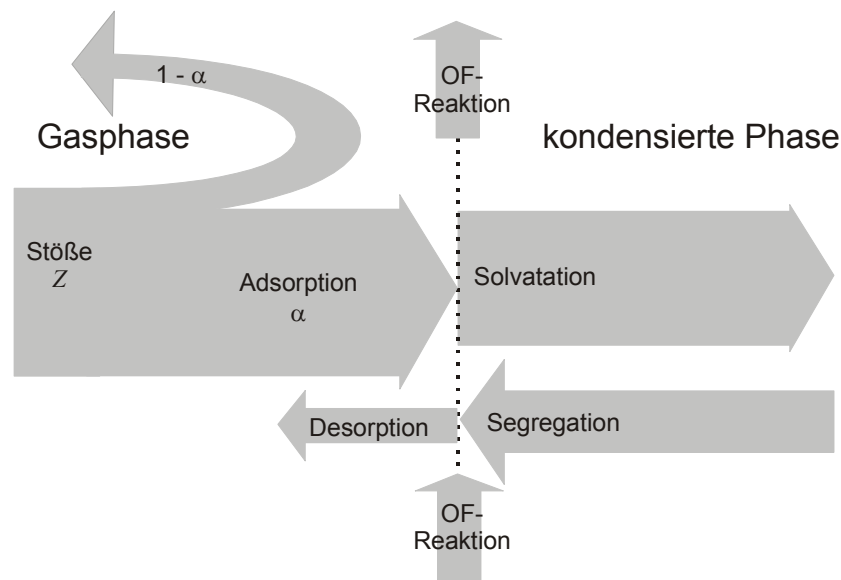


Abbildung 2-1: Relevante Flüsse bei der Betrachtung des Aufnahmeprozesses. Dabei deutet die gepunktete Linie die Oberfläche (= OF) an.

Es wird in der vorliegenden Arbeit kein Unterschied gemacht zwischen den Begriffen der Adsorption und der Akkommodation, die beide den eigentlichen Haftprozess beschreiben. Die Solvation beschreibt den Prozess der Bildung einer Solvathülle, die Segregation stellt

den umgekehrten Prozess dar. Diese Faktoren bewirken die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten und sind im Wesentlichen die Diffusion (und damit die Viskosität des Lösungsmittels) sowie Reaktionen in der kondensierten Phase, die zur Bildung oder zum Abbau der Substanz führen. Darüber hinaus ist noch der Prozess der Reaktion an der Oberfläche aufgeführt. Auch diese kann die betrachtete Substanz grundsätzlich sowohl bilden als auch abbauen.

An dieser Stelle soll zunächst einmal zwischen zwei Begriffen unterschieden werden, die besonders in älterer Literatur (z.B. Leu 1988, Tolbert *et al.* 1988, George *et al.* 1994) häufig nicht korrekt verwendet und gegeneinander abgegrenzt wurden: dem Aufnahmekoeffizient γ und dem Massenakkommodations- oder Haftkoeffizienten α .

Der Aufnahmekoeffizient γ ist eine Nettogröße, die den Anteil an Gasmolekülen beschreibt, die irreversibel bei Stößen mit Partikeln aus der Gasphase entfernt werden:

$$\gamma = \frac{\text{Zahl der netto zu Verlust führenden Stöße}}{\text{Gesamtzahl an Stößen}} \quad (2-1)$$

Im Gegensatz dazu ist der Haftkoeffizient α der Anteil der mit Partikeln stoßenden Gasteilchen, die mit der Oberfläche wechselwirken, d.h. lange genug haften bleiben, um die oben genannten Folgeprozesse zu ermöglichen. Hierzu gehört auch die Thermalisierung, über die α definiert wird.

$$\alpha = \frac{\text{Zahl der inelastischen Stöße}}{\text{Gesamtzahl an Stößen}} \quad (2-2)$$

Somit bezieht sich α auf den Moment des Kontaktes im Gegensatz zur Netto-Wechselwirkung, die durch γ beschrieben ist. α ist nicht direkt messbar, da bei jedem Experiment zwischen erstem Oberflächenkontakt und Messung Zeit vergeht. Jedoch kann man α bei entsprechenden Bedingungen durch Extrapolation erhalten.

Hieraus erscheint klar, dass γ und α beide zwischen 0 und 1 liegen müssen und γ niemals größer als α werden kann.

Mit Hilfe des Koeffizienten γ wird ein heterogener Prozess analog zu einer homogenen chemischen Reaktion erster Ordnung beschrieben.

Heterogene Prozesse werden analog zu einer homogenen chemischen Reaktion erster Ordnung als Verlust an Molekülen aus der Gasphase unter Verwendung des Aufnahmekoeffizienten γ als Stoßzahl $\left(\frac{1}{4} \bar{v} \cdot c_g\right)$ mit einer Oberfläche beschrieben:

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} = -\gamma \cdot \frac{1}{4} \bar{v} \cdot c_g \cdot S \quad (2-3)$$

mit c_g = Gasphasenkonzentration [cm^{-3}]

γ = Aufnahmekoeffizient

$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ mittlere Molekülgeschwindigkeit [cm s^{-1}]

S = spezifische Oberfläche $\left[\frac{\text{cm}^2 \text{ kondensierte Phase}}{\text{cm}^3 \text{ Gasphase}} \right]$

Um aus der Messgröße γ den Haftkoeffizienten α und andere grundlegende Parameter zu erhalten, müssen die einzelnen Prozesse des Phasenübergangs klar definiert sein.

2.2 Die Ortsabhängigkeit der Konzentrationen

Die Konzentrationsänderung im Gas oder Tropfen ergibt sich aus der Diffusion und den chemischen Reaktionen der betrachteten Spezies j .

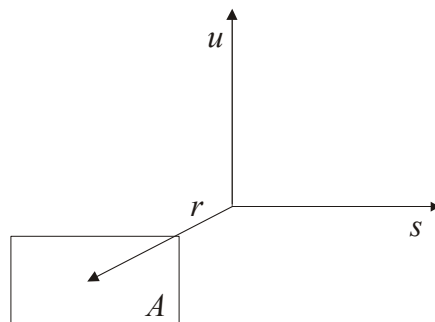
$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = D_j \nabla^2 c_j - k \cdot c_j + P \quad (2-4)$$

D_j ist die Diffusionskonstante im Gas bzw. in der kondensierten Phase, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial s^2} + \frac{\partial^2}{\partial u^2}$ ist die zweite Ableitung der Konzentration c_j im Raum, k ist die Geschwindigkeitskonstante und P der Produktionsterm für Abreaktion bzw. Produktion von j .

Im Folgenden wird der Übersichtlichkeit halber der Index j zur Bezeichnung der Konzentration und Diffusionskoeffizienten weggelassen, da der Index g oder l für die entsprechende Phase wichtiger für die folgenden Überlegungen ist.

2.2.1 Ebene Phasengrenzflächen

Die Berechnung der Konzentrationen erfolgt an dieser Stelle exemplarisch zunächst für eine ebene Grenzfläche, um die Vorgehensweise darzustellen. Für die Berechnung ist es dabei unerheblich, ob die Prozesse in kondensierter Phase oder in der Gasphase ablaufen.



Unter der Voraussetzung der Isotropie der Konzentration parallel zur Grenzfläche A hängt die Konzentration ausschließlich von der Richtung r senkrecht zur Grenzfläche ab. Damit ergibt sich für die Massenkontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} - k \cdot c + P \quad (2-5)$$

Unter stationären Bedingungen ist $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ und es verbleibt eine lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung in r :

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} = \frac{k}{D} \cdot c - \frac{P}{D} \quad (2-5a)$$

Die Lösung der homogenen Gleichung ist

$$c = A \cdot e^{K_1 r} + B \cdot e^{K_2 r} \quad (2-6)$$

mit $K_1 = -\sqrt{\frac{k}{D}}$ und $K_2 = +\sqrt{\frac{k}{D}}$.

Da die Konzentrationen endlich bleiben müssen, muss der Term $B \cdot e^{K_2 r}$ gleich Null sein und es bleibt als Lösung

$$c = A \cdot e^{-K r} \quad \text{mit } K = \sqrt{\frac{k}{D}}.$$

Mit Hilfe des Verfahrens der Variation der Konstanten erhält man für die Konstante die Lösung $A = \frac{P}{k} \cdot e^{K \cdot r} + \text{Const}$ und damit ergibt sich die Ortsabhängigkeit der Konzentration zu $c = \text{Const} \cdot e^{-K \cdot r} + \frac{P}{k}$.

Zur Bestimmung der Konstanten wird die Konzentration c^* in der Nähe der Grenzfläche herangezogen.

$$c^* = \text{Const} \cdot e^{-K \cdot 0} + \frac{P}{k}$$

oder

$$\boxed{c = \left(c^* - \frac{P}{k} \right) \cdot e^{-K \cdot r} + \frac{P}{k}} \quad \text{mit } K = \sqrt{\frac{k}{D}}, \quad (2-7)$$

wobei $\frac{P}{k}$ die Konzentration in großer Entfernung von der Grenzfläche ist.

Exemplarisch ist in Abbildung 2-2 der Verlauf in der flüssigen Phase und der Gasphase dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass P und k für die unterschiedlichen Phasen verschiedene Werte annehmen.

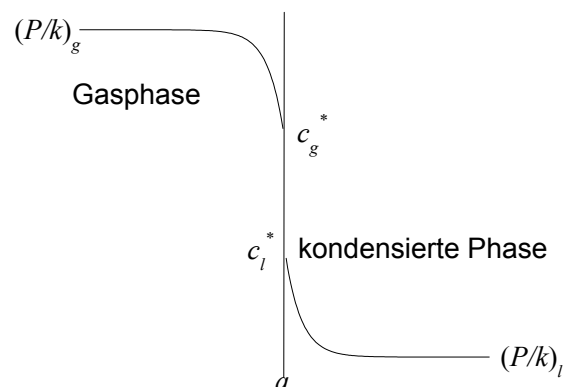


Abbildung 2-2: Konzentrationsverlauf in der Nähe der Phasengrenzfläche.

Der Gradient in der Nähe der Grenzfläche wird bestimmt durch die Prozesse in den jeweiligen Phasen. Die Konzentration mündet mit zunehmendem Abstand in einen festen Wert, der unabhängig von den direkten Grenzflächenprozessen ist.

2.2.2 Kugelförmige Phasengrenzflächen

(i) Kondensierte Phase

Zur Verdeutlichung wird zunächst analog dem Fall der ebenen Grenzfläche das verwendete Koordinatensystem bildlich dargestellt:

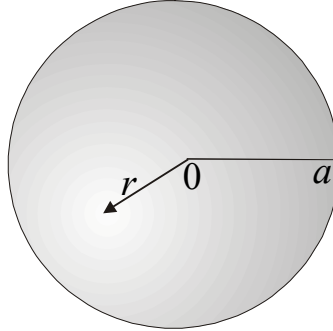


Abbildung 2-3: Darstellung des Koordinatensystems für den Fall kugelförmiger Tropfen.

Unter den Voraussetzungen von stationärem Zustand, $\frac{\partial c_l}{\partial t} = 0$, und der Isotropie auf den Kugelflächen ergibt sich mittels Polarkoordinatenschreibweise für das kugelsymmetrische System analog zu (2-5a):

$$\nabla^2 c_l = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial c_l}{\partial r} \right] = \frac{k}{D_l} c_l - \frac{P}{D_l} \quad (2-8)$$

In dieser Formulierung tritt nun das Problem auf, dass der Produktionsterm von der Konzentration abhängig ist. Da dies die Lösung der Differentialgleichung erheblich verkompliziert, werden vereinfachend in diesem Abschnitt lediglich die Abbaureaktionen und deren Geschwindigkeitskonstanten betrachtet. Dann erhält man

$$\nabla^2 c_l = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial c_l}{\partial r} \right] = \frac{k}{D_l} c_l$$

Der mathematische Lösungsansatz für diese Gleichung ist

$$c_l = f(r) e^{Kr} \quad (2-9)$$

Die Ableitungen sind dann :

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_l}{\partial r} &= \frac{\partial f(r)}{\partial r} e^{Kr} + K f(r) e^{Kr} \\ \frac{\partial}{\partial r} \left[\left(r^2 \frac{\partial f(r)}{\partial r} + K f(r) r^2 \right) e^{Kr} \right] \\ &= \left[r^2 \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} + (2r + 2Kr^2) \frac{\partial f(r)}{\partial r} + (2Kr + K^2 r^2) f(r) \right] e^{Kr} \end{aligned} \quad (2-10)$$

Jetzt werden die Gleichungen (2-9) und (2-10) in (2-8) eingesetzt :

$$\nabla^2 c_l = \left[\frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} + 2K \right) \frac{\partial f(r)}{\partial r} + \left(\frac{2K}{r} + K^2 \right) f(r) \right] e^{Kr} = \frac{k}{D_l} f(r) e^{Kr} \quad (2-11)$$

Der Koeffizientenvergleich ergibt die folgenden Beziehungen :

$$K^2 = \frac{k}{D_l} \quad \text{bzw.} \quad K_1 = +\sqrt{\frac{k}{D_l}} \quad \text{und} \quad K_2 = -\sqrt{\frac{k}{D_l}}$$

$$\frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} + 2K \right) \frac{\partial f(r)}{\partial r} + \frac{2K}{r} f(r) = 0$$

Da K noch jeden Wert annehmen kann, muss folgendes gelten :

$$2K \frac{\partial f(r)}{\partial r} + \frac{2K}{r} f(r) = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial f(r)}{\partial r} = 0$$

$$\frac{\partial f(r)}{\partial r} = -\frac{f(r)}{r} \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} = -\frac{2}{r} \frac{\partial f(r)}{\partial r}$$

Hieraus folgt

$$\ln f(r) = -\ln r + \text{Const}$$

und somit

$$f(r) = \frac{\text{Const}}{r} \quad (2-12)$$

Diese Funktion erfüllt auch die zweite Beziehung

$$\frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} = -\frac{2}{r} \frac{\partial f(r)}{\partial r},$$

wie leicht zu zeigen ist.

Die allgemeine Lösung einer Differentialgleichung ist die Linearkombination der singulären Lösungen. Also gilt für die Radiusabhängigkeit der Konzentration im Tropfen:

$$c_l = \frac{A}{r} e^{+Kr} + \frac{B}{r} e^{-Kr} \quad \text{mit} \quad K = \sqrt{\frac{k}{D_l}} \quad (2-13)$$

Für diese Funktion sollen die beiden folgenden Randwerte gelten :

$$c_l(r=0) \text{ sei stetig, d.h.} \quad \left. \frac{\partial c_l}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

$$c_l(r=a) = c_l^*$$

c_l^* kann nicht explizit gemessen werden, wird jedoch in der Literatur verwendet. Realistisch sind als Messgröße die Konzentrationsmittelwerte über den ganzen Tropfen, $\langle c_l \rangle$.

Aus der Stetigkeit ergibt sich :

$$\frac{\partial c_l}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \left[-A e^{+Kr} + r A K e^{+Kr} - B e^{-Kr} - r B K e^{-Kr} \right]$$

und damit

$$\frac{\partial c_l}{\partial r} \Big|_{r=0} = \frac{1}{r^2} [-A + 0 - B - 0] \quad \Rightarrow \quad A = -B$$

also

$$c_l = \frac{A}{r} (e^{+Kr} - e^{-Kr}). \quad (2-14)$$

Aus der Konzentration an der Grenzfläche,

$$c_l^* = \frac{A}{a} (e^{+Ka} - e^{-Ka})$$

folgt

$$A = \frac{a c_l^*}{e^{+Ka} - e^{-Ka}}. \quad (2-15)$$

Damit ist die Radiusabhängigkeit der Konzentration bestimmt :

$$c_l = c_l^* \frac{a}{r} \cdot \frac{e^{+Kr} - e^{-Kr}}{e^{+Ka} - e^{-Ka}} \quad \text{mit} \quad K = \sqrt{\frac{k}{D_l}} \quad (2-16)$$

Mit der Hyperbelfunktion $\sinh(x) = \frac{1}{2}(e^{+x} - e^{-x})$ lautet die Funktion dann :

$$c_l = c_l^* \frac{a}{r} \cdot \frac{\sinh(Kr)}{\sinh(Ka)} \quad (2-17)$$

Die Oberflächenkonzentration c_l^* wird aus der mittleren Konzentration im Tropfen berechnet :

$$\begin{aligned} \langle c_l \rangle &= \frac{1}{V} \int_0^a 4\pi r^2 c_l^* \frac{a}{r} \cdot \frac{\sinh(Kr)}{\sinh(Ka)} dr \\ &= \frac{1}{4/3 \pi a^3} \int_0^a 4\pi r^2 c_l^* \frac{a}{r} \cdot \frac{\sinh(Kr)}{\sinh(Ka)} dr \end{aligned} \quad (2-18)$$

Das Integral ergibt

$$\begin{aligned} \int_0^a r \cdot \sinh(Kr) dr &= \left(\frac{-1}{K^2} \sinh(Kr) + \frac{r}{K} \cosh(Kr) \right) \Big|_0^a \\ &= \frac{-1}{K^2} \sinh(Ka) + \frac{a}{K} \cosh(Ka) + \frac{1}{K^2} \sinh(0) - 0 \end{aligned}$$

Einsetzen in Gleichung (2-18) mit $q = Ka$ ergibt

$$\langle c_l \rangle = \frac{3}{q} c_l^* \left[\coth(q) - \frac{1}{q} \right]$$

und somit

$$c_l^* = \frac{\langle c_l \rangle q}{3} \left[\coth(q) - \frac{1}{q} \right]^{-1} \quad (2-19)$$

Eingesetzt in Gleichung (2-17) erhält man somit als Konzentration in Abhängigkeit des Ortes und der mittleren Konzentration im Tropfen

$$c_l(r) = \frac{\langle c_l \rangle q}{3} \left[\coth(q) - \frac{1}{q} \right]^{-1} \cdot \frac{a}{r} \cdot \frac{\sinh(Kr)}{\sinh(Ka)} \quad (2-20)$$

mit $q = K \cdot a$ und $K = \sqrt{\frac{k}{D_l}}$.

q wird als diffuso-reaktiver Parameter bezeichnet und zeigt die Abhängigkeit der Aufnahme von Gasmolekülen bzw. die Konzentrationsverteilung im Raum von dem Verhältnis von Reaktion und Diffusion sowie der Tropfengröße. Der Term

$$F = \left[\coth(q) - \frac{1}{q} \right]$$

ist in vielen Anwendungen ein wichtiger Korrekturfaktor, um den Einfluss der Partikelgröße, der sich auf die Konzentrationsverteilung auswirkt, in die Rechnungen mit einzubeziehen. Er weist den in Abbildung 2-4 gezeigten Verlauf auf.

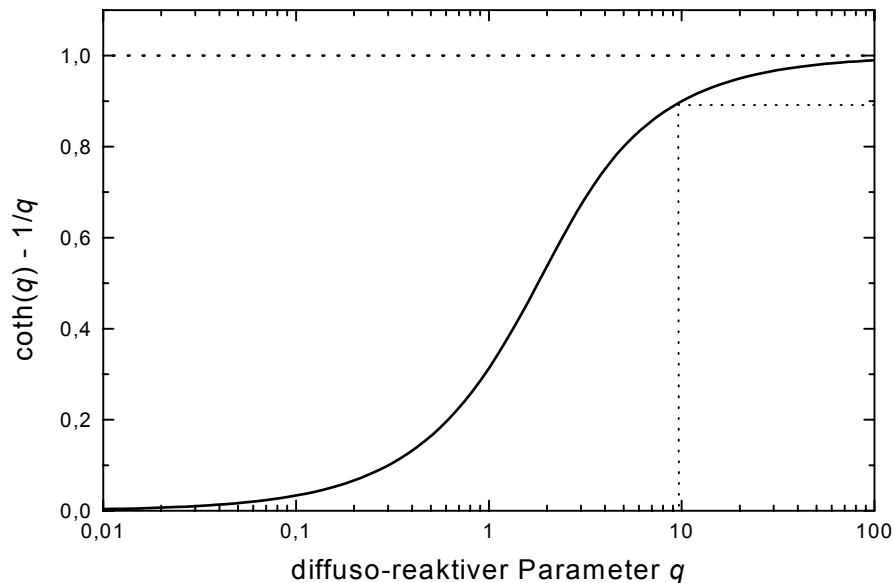


Abbildung 2-4: Abhängigkeit des Größenkorrekturfaktor F vom diffuso-reaktiven Parameter q .

Je größer q ist, desto weniger wird der Konzentrationsverlauf beeinflusst. So liefert schon ein Parameter $q = 10$ (beispielsweise für $a = 10 \mu\text{m}$, $D_l = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $k = 10^3 \text{ s}^{-1}$) einen

Korrekturfaktor von 0,9. Die Abweichung beträgt also nur 10 %. Dieses kann zum einen bei größeren Tropfen der Fall sein, zum anderen bei erhöhter Diffusion.

Die folgende Abbildung 2-5 verdeutlicht den Einfluss der Partikelgröße auf den diffuso-reaktiven Parameter q . Der Wert q wird durch die Parameter Partikelgröße, Diffusionskoeffizient und Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Exemplarisch ist q berechnet für eine typische Diffusionskonstante in flüssiger Phase von $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Für einen Partikelradius a von $100 \text{ } \mu\text{m}$ wird, sofern überhaupt eine messbare Abreaktion in kondensierter Phase stattfindet, der Wert von $q = 10$ (eingezeichnete Hilfslinie) stets überschritten, für $a = 0,01 \text{ } \mu\text{m}$ jedoch nur bei diffusionskontrollierten Reaktionen erreicht.

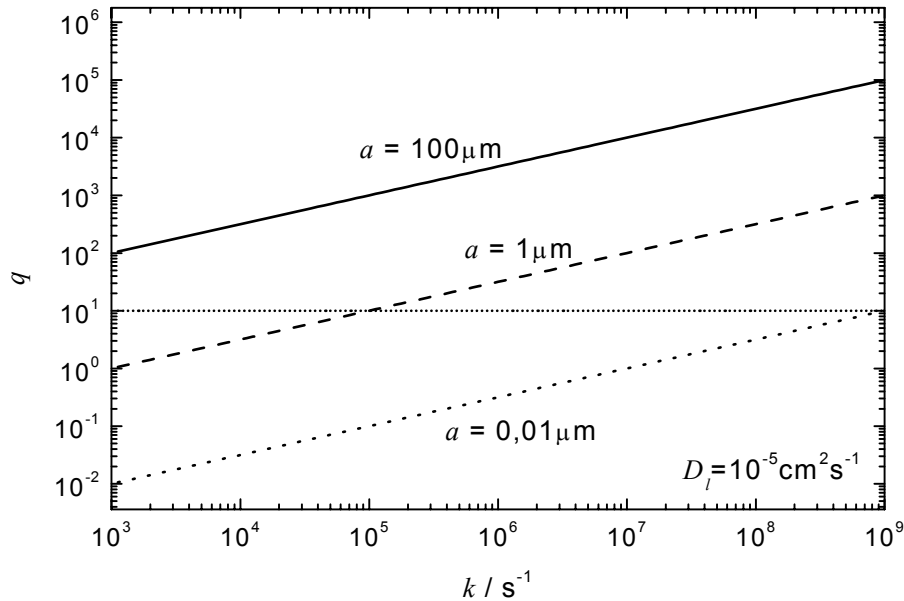


Abbildung 2-5: Verknüpfung der den diffuso-reaktiven Parameter q bestimmenden Größen. Die eingezeichnete Hilfslinie markiert den q -Wert, bei dem der Größenkorrekturfaktor F für die Konzentrationsverteilung im Tropfen weniger als 10 % Abweichung der tatsächlichen Aufnahme von der vereinfachten Behandlung ohne diesen Term bewirkt. Dabei ist D_l = Diffusionskoeffizient in der flüssigen Phase, a = Tropfengröße.

(ii) Gasphase

Im Folgenden soll die Konzentration in der Gasphase über einer gekrümmten Oberfläche behandelt werden. Hierbei wird auf das zurückgegriffen, was für die Konzentration im Partikel im vorangehenden Abschnitt (i) bereits erarbeitet wurde.

Es soll die Wegabhängigkeit von c_g abgeleitet werden für den Fall, dass die Substanz sowohl gebildet als auch abgebaut wird.

Für
$$\nabla^2 c_g = \frac{k}{D_g} \cdot c_g - \frac{P}{D_g}$$

folgt dann

$$\nabla^2 c_g = \left[\frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} + 2K \right) \frac{\partial f}{\partial r} + \left(\frac{2K}{r} + K^2 \right) f \right] e^{K_r}$$

$$= \frac{k}{D_g} (f e^{Kr} + \text{Const}) - \frac{P}{D_g} \quad (2-21)$$

wobei als Lösungsansatz

$$c_g = f(r) \cdot e^{Kr} + \text{Const}$$

angenommen wird.

Gleichung (2-21) wird durch Koeffizientenvergleich gelöst :

$$1) \quad K^2 = \frac{k}{D_g} \Rightarrow K_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{k}{D_g}}$$

$$2) \quad \frac{k}{D_g} \cdot \text{Const} = \frac{P}{D_g} \quad \text{oder} \quad \text{Const} = \frac{P}{k}$$

Aus dem Vergleich der Koeffizienten der Ableitungen folgt:

$$f = \frac{A}{r}$$

Damit ergibt sich dann für die Konzentration

$$c_g = \frac{A}{r} \cdot e^{Kr} + \frac{B}{r} \cdot e^{-Kr} + \frac{P}{k}$$

Die beiden Konstanten A und B ergeben sich wieder aus den Randbedingungen

1) Für $r = \infty$ soll $c_g = c_g^\infty$ sein. Sofern keine Diffusion vorliegt, ist c_g^∞ aber auch gleich P/k . Diese Bedingung ist nur erfüllt, wenn

$$A = 0$$

gilt.

2) Für $r = a$ soll $c_g = c_g^*$ gelten.

$$c_g^* = \frac{B}{a} \cdot e^{-Ka} + c_g^\infty \quad \text{also} \quad B = a (c_g^* - c_g^\infty) e^{+Ka}$$

Die Wegabhängigkeit der Konzentration in der Gasphase ist also

$$c_g = \frac{a}{r} \cdot \frac{e^{-Kr}}{e^{-Ka}} \cdot (c_g^* - c_g^\infty) + c_g^\infty \quad (2-22)$$

wobei $K = \sqrt{\frac{k}{D_g}}$.

In der folgenden Abbildung 2-6 wird die Konzentration über den gekrümmten Flächen mit denen der ebenen Fläche für Gas- und kondensierte Phase verglichen.

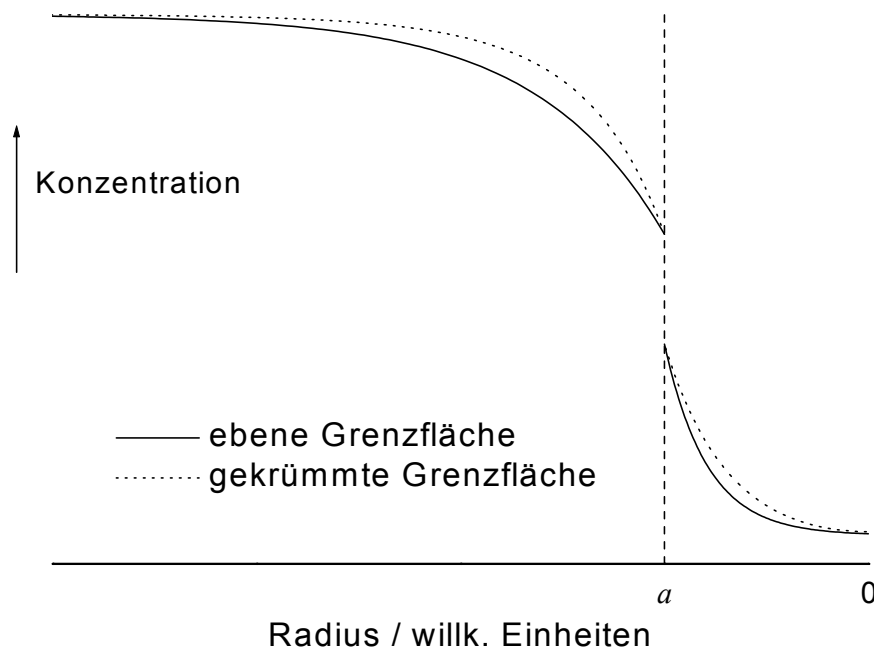


Abbildung 2-6: Vergleich des Konzentrationsverlaufs in Gas- und kondensierter Phase für die unterschiedlichen Berechnungsarten: Durchgezogene Linie: Berechnung für ebene Grenzfläche nach Gleichung (2-7), gepunktete Linie: Berechnung für eine gekrümmte Grenzfläche mit $a = 2,5 \mu\text{m}$. Gasphase: $K = 6,4 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}$, flüssige Phase: $K = 1,6 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$

2.2.3 Volumen- und Oberflächenproportionalität

Prozesse wie Diffusion und Reaktion im Tropfen nehmen, wie gezeigt wurde, Einfluss auf die Konzentrationsverteilung im Tropfen. Exemplarisch sind hier zwei Abhängigkeiten vorgestellt. Zunächst wurden für das Verhältnis zwischen Diffusion und Reaktion Annahmen gemacht, die zu den in Abbildung 2-7 dargestellten Verteilungen führten:

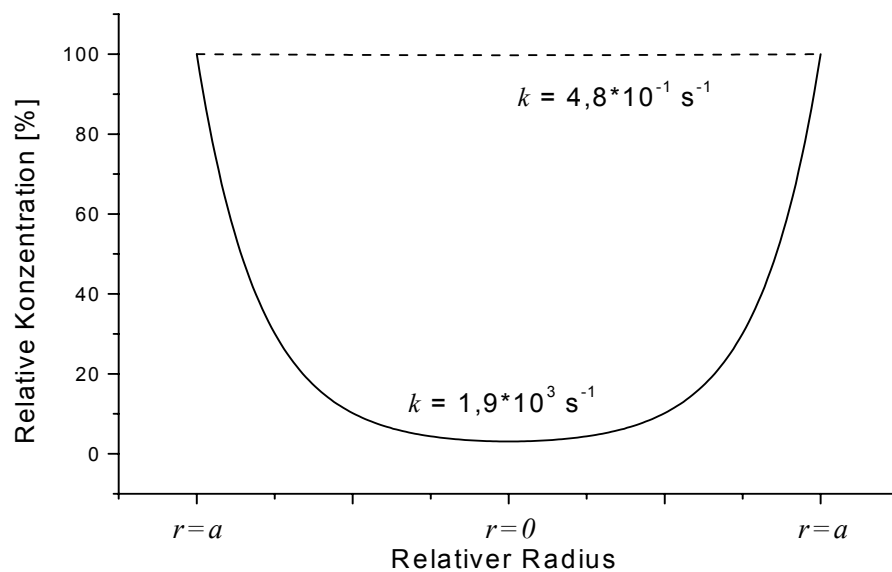


Abbildung 2-7: Konzentrationsverlauf im kugelförmigen Wassertropfen unter Annahme von $q = 0,1$ (gestrichelte Linie) und $q = 6,9$ (durchgezogene Linie), exemplarisch für O_3 bzw. OH , $a = 5 \mu\text{m}$, $D_l = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

In diesem Tropfen wurden Substanzen hoher und niedrigerer Reaktivität bei gleichen Diffusionskonstanten verglichen. Für die reaktive Komponente (z.B. OH) ist ein deutlicher Konzentrationsabfall zur Mitte hin zu erkennen, für die Substanz geringerer Reaktivität (O_3) ist die Durchmischung im Tropfen homogen.

Die andere Größe, die in den diffuso-reaktiven Parameter eingeht, ist die Größe des Tropfens. Da schon gezeigt werden konnte, dass die Diffusion für langsam reagierende Spezies bestimmend ist, wurde hier am Beispiel des reaktiven OH-Radikals die Größenabhängigkeit überprüft. Das Ergebnis ist in Abbildung 2-8 dargestellt.

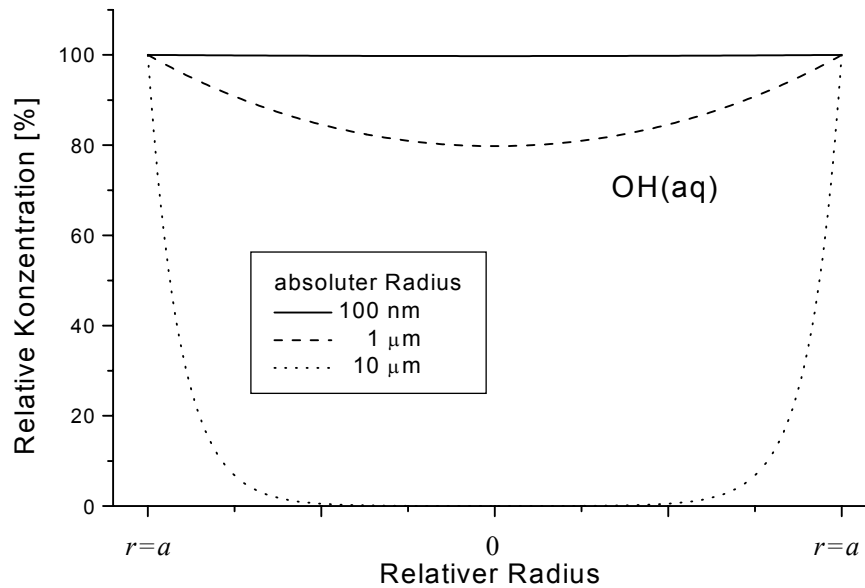


Abbildung 2-8: Konzentrationsverlauf (exemplarisch für OH) innerhalb eines Wasser-Partikels für verschiedene Partikelgrößen unter Annahme von $D_l = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $k = 10^3 \text{ s}^{-1}$.

Wie Abbildung 2-8 zu entnehmen ist, ist die Konzentrationsverteilung im Partikel nur für große Tropfen inhomogen. Diese Inhomogenität nimmt mit der Größe zu.

Dies ist mit Gleichung (2–20) zu erklären. Der Term

$$\frac{3}{q} \left(\coth q - \frac{1}{q} \right), \quad \text{wobei } q = a \cdot \sqrt{\frac{k}{D_l}} \quad (2-23)$$

nähert sich für kleine Werte von q dem Wert 1 und für große Werte $3/q$. Da q proportional dem Partikelradius ist, folgt daraus, dass die reaktive Aufnahme der entsprechenden Spezies für kleine Partikelgrößen dem Volumen, für große Partikel jedoch der Oberfläche proportional ist. Wie in Abbildung 2-8 zu erkennen ist, ist bei großen Partikeln der Transport von der Grenzfläche in das Teilchenvolumen der limitierende Faktor.

Somit lässt sich feststellen, dass die Partikelgröße wichtig für Konzentrationsverteilung und die Aufnahmekoeffizienten sein kann. Der Radius ist eine Größe, die zwar im Labor gut gemessen werden kann und somit Rückschlüsse auf die einzelnen Parameter zulässt, jedoch zur Untersuchung von Prozessen in der Atmosphäre nur angenähert werden kann. Dies liegt daran, dass bei Feldmessungen stets zwar Größenverteilungen gemessen werden, jedoch immer nur über ein ganzes Partikelensemble, über das gemittelt werden muss. Die

Konzentrationsverteilung im Wolkentropfen lässt sich mit heutigen Methoden nicht messen.

2.3 Herleitung der Phasentransferprozesse

In der Literatur wird der Phasentransfer in verschiedenen Formulierungen und Modellen behandelt, die sich jedoch alle auf die Flüsse zurückführen lassen (Jayne *et al.* 1992, Hanson 1997a). Das Modell, welches die häufigste Anwendung erfährt, ist das Widerstandsmodell (Barker *et al.* 1995), das in Absatz 2.3.1 explizit vorgestellt werden soll. Darüber hinaus sind im Anschluss an jenes Modell noch weitere Ansätze kurz beschrieben.

Ein Vergleich verschiedener Formeln für die Aufnahme von Gasmolekülen in kondensierte Phasen fand auch im Rahmen der EU-Projektes EUROTRAC in der Gruppe MPM (Multi-phase modeling) statt. Ergebnisse dieser Projektgruppe finden sich bei Poppe *et al.* (2001). Die in der vorliegenden Arbeit hergeleitete Formel wurde im Modell BOXTRA (Ruhnke und Röth 1995) verwendet, um die Möglichkeiten dieses Modells auf heterogene Prozesse zu erweitern.

2.3.1 Das Konzept des Widerstandsmodells

Eine gängige Formulierung, die den Zusammenhang zwischen den auftretenden Prozessen des Phasenübergangs veranschaulicht, ist das sogenannte Widerstandsmodell (z.B. Barker *et al.* 1995), bei dem die einzelnen relevanten Prozesse wie elektrische Widerstände gekoppelt sind. So lassen sich viele Aufnahmeprozesse durch die Widerstände der Adsorption, der Gasphasennachlieferung, der Reaktion im Tropfen sowie der Beschränkung der Löslichkeit ausreichend modellieren:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\gamma_{diff}} + \frac{1}{\gamma_{sol} + \gamma_{lrx}} \quad (2-24)$$

Hierbei stehen die einzelnen Terme für die Übergangshinderung durch Adsorption (α), Diffusion in der Gasphase (γ_{diff}), Löslichkeitsbeschränkungen durch Sättigung in der kondensierten Phase (γ_{sol}) oder reaktive Beschränkungen in der kondensierten Phase (γ_{lrx}). Sämtliche Terme können temperaturabhängig sein.

In Abbildung 2-9 wird die Gleichung (2–24) in gängiger Weise dargestellt.

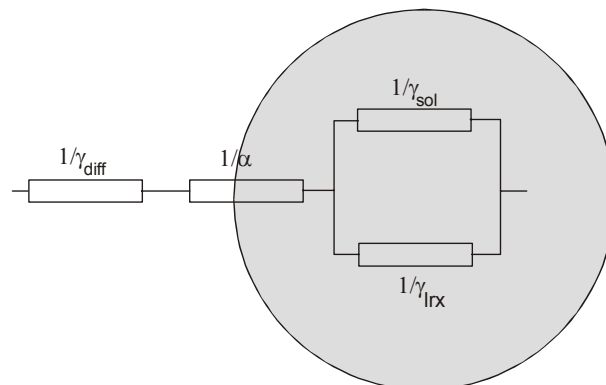


Abbildung 2-9: Bild des Widerstandsmodells (nach Barker *et al.* 1995).

In Abschnitt 2.3.4 wird die Äquivalenz der in dieser Arbeit abgeleiteten Gleichung mit einem der Widerstandsmodelle gezeigt.

Die Analogie von Übergangsprozessen und elektrischen Widerständen ist jedoch nur im eigentlichen Widerstandsmodell zu halten, welches lediglich Übergänge betrachtet, aber keine chemischen Prozesse zulässt. Diese Einschränkung ist jedoch im Normalfall der betrachteten Phasenübergänge nicht gegeben, so dass das Modell erweitert wurde und beobachtete Prozesse, die zur Änderung der Konzentration im betrachteten Raum führen können, nachträglich in Form eines Widerstandes hinzugefügt wurden (z.B. Jayne *et al.* 1990, Hanson 1997a, Bongartz *et al.* 1994).

Wie schon in Abschnitt 2.3.2 dargestellt, sind die Umsätze der Prozesse unterschiedlich hoch. So steht bei festen Partikeln die Diffusion ins Teilchen immer hinter den Reaktionen auf der Oberfläche oder der Desorption zurück, die in dieser Form des Widerstandsmodells gar keine Berücksichtigung finden.

Andere Modelle

Neben dem Widerstandsmodell formulierten des Weiteren Pruppacher und Klett (1978) die Aufnahme von Gasphasenspezies (in ihrem Falle Wasserdampf) durch Wassertropfchen als Massenänderung dm des Tropfens im stationären Zustand als

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi \cdot a \cdot D_g \cdot M}{R} \cdot \left(\frac{e_\infty}{T_\infty} - \frac{e_a}{T_a} \right)$$

mit e = Dampfdruck an der Grenzfläche (a) bzw. in der entfernten Gasphase (∞)

Um die Übergangsprozesse zu berücksichtigen, wird der Gasphasendiffusionskoeffizient modifiziert zu

$$D'_g = \frac{D_g}{\left[\frac{a}{a + \lambda} + \frac{D_g}{a \cdot \alpha} \left(\frac{2\pi M}{RT} \right)^{1/2} \right]}$$

mit λ = mittlere freie Weglänge

α = „Kondensationskoeffizient“ entsprechend dem Haftkoeffizienten.

Berücksichtigt man im Widerstandsmodell die Gasphasentransporthemmung und den Haftkoeffizienten, sind die Formeln beider Ansätze ineinander überführbar.

Seinfeld und Pandis (1998) betrachten die Übergangsprozesse durch Massentransferkoeffizienten k_{mt} .

$$k_{mt} = \left[\frac{a^2 \cdot RT}{3D_g} + \frac{a \cdot (2\pi MRT)^{1/2}}{3\alpha} \right]^{-1}$$

Auch diese Form ist mit jeweiligen Einschränkungen in die in dieser Arbeit erhaltene Herleitung überführbar. Das Gleiche gilt für die charakteristischen Zeiten der einzelnen Prozesse, die Schwartz (1986) für die Aufnahme von SO_2 hergeleitet hat und auf die im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

Um eine allgemeine Formulierung zu erhalten, müssen die Flüsse und die Gradienten betrachtet werden, die direkt an der Grenzfläche auftreten. Eine allgemein gültige Herleitung wird in Abschnitt 2.3.3 gegeben.

2.3.2 Das Konzept der charakteristischen Zeiten nach Schwartz

Das Konzept der charakteristischen Zeiten von Schwartz (1986) erläutert die Wichtigkeit einzelner Prozesse bei unterschiedlichen Randbedingungen. Mit diesem allgemeinen Formalismus lässt sich direkt die Relevanz der jeweiligen Prozesse erkennen.

Die Ergebnisse von Schwartz (1986) sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst.

Tabelle 2-1: Charakteristische Zeiten τ nach Schwartz (1986), R_l = Reaktionsrate in der Flüssigphase [$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$], a = Partikelradius, R = allg. Gaskonstante.

Prozess	Charakteristische Zeit τ [s]
Flüssigphasenreaktion, τ_r	$\frac{c_l}{R_l}$
Flüssigphasendiffusion, τ_{da}	$\frac{a^2}{\pi^2 D_l}$
Gasphasendiffusion, τ_{dg}	$\frac{a^2}{3 D_g}$
Sättigung durch Gasphasentransport, $\tau_{sat,g}$	$K_H R T \cdot \frac{a^2}{3 D_g}$
Massentransport durch die Phasengrenze, τ_i	$\frac{4 a}{3 \bar{v} \alpha}$
Sättigung durch Grenzflächentransport, $\tau_{sat,i}$	$K_H R T \cdot \frac{4 a}{3 \bar{v} \alpha}$
Gasphasen- und Grenzflächentransport, τ_{mt}	$\frac{a^2}{3 D_g} + \frac{4 a}{3 \bar{v} \alpha}$

Anhand dieses Formalismus kann man die Wichtigkeit der einzelnen Prozesse abschätzen und entsprechend anhand der größten charakteristischen Zeiten die limitierenden Prozesse erkennen. In Abbildung 2-10 sind τ_{da} , τ_{dg} und τ_i in Abhängigkeit des Haftkoeffizienten bzw. Tropfenradius dargestellt.

Es zeigt sich, dass die charakteristischen Zeiten stark von der Tropfengröße abhängen und sich die Relevanz der einzelnen Prozesse relativ zueinander verschieben kann. Die Zeit für den Phasendurchtritt, die durch α bestimmt wird, ist für große Haftkoeffizienten die geringste, d.h., dass der Phasendurchtritt nicht limitierend wirkt. Es wären durch Messungen also keine Informationen über α zu erhalten, lediglich Untergrenzen könnten hergeleitet werden. Der Phasendurchtritt ist jedoch bei $\alpha = 10^{-2}$ schon für Tropfen von einer Größe $a \leq 10^{-3}$ cm langsamer als die Diffusion in der Gasphase. Wenn also

Messungen so angelegt sind, dass die Gasphasendiffusion sehr effizient erfolgt, z.B. durch geringe Drücke, lassen sich Ergebnisse für den Akkomodationskoeffizienten erzielen.

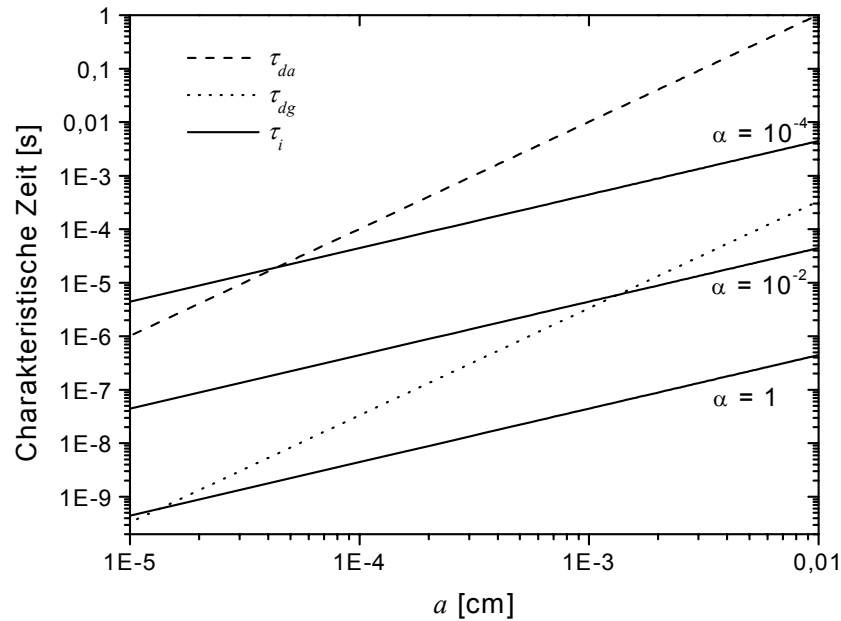


Abbildung 2-10: Charakteristische Zeiten nach Schwartz (1986). Die Annahmen sind dabei $D_l = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_g = 0,1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\bar{v} = 3 \cdot 10^4 \text{ cm s}^{-1}$, unabhängig von der Temperatur.

2.3.3 Prozessbeschreibung anhand von Flüssen

Die nun folgende Herleitung des Phasentransfers basiert auf den Flüssen der jeweiligen Prozesse. Flüsse stellen die elementaren Größen dar, mit denen Stofftransport allgemein beschrieben wird, und sind ohne Einschränkung in den jeweils vorgegebenen Situationen verwendbar.

Bei einem Übergang von der Gasphase in die flüssige Phase (oder umgekehrt) finden folgende Prozesse direkt an der Oberfläche mit den jeweiligen Flüssen $j \text{ [cm}^{-2} \text{ s}^{-1}]$ statt (siehe auch Abbildung 2-1) :

Adsorption	$j_{ads} = \varphi_{ads} \cdot c_g$
Desorption	$j_{des} = \kappa_{des} \cdot n_s$
Solvation	$j_{sol} = \kappa_{sol} \cdot n_s$
Segregation	$j_{seg} = \varphi_{seg} \cdot c_l$
Oberflächenreaktionen	$j_{srx} = \kappa_{srx} \cdot n_s$

Hierbei sind $\varphi \text{ [cm s}^{-1}]$ und $\kappa \text{ [s}^{-1}]$ die entsprechenden Prozesskonstanten und $c_g \text{ [cm}^{-3}]$, $c_l \text{ [cm}^{-3}]$ und $n_s \text{ [cm}^{-2}]$ die Konzentrationen eines Spurenstoffs in der Gasphase, der Flüssigkeit und auf der Oberfläche.

Zur mathematischen Beschreibung des Phasenübergangs wird von der Massenkontinuitätsgleichung für den Verlust von Gasphasenspezies ausgegangen :

$$j_g^{netto} = j_l^{netto} + j_{srx} \quad (2-25)$$

Der Aufnahmekoeffizient γ als Anteil der reaktiven Stöße zu der Gesamtzahl an Stößen lässt sich deshalb als das Verhältnis von Netto- zu Gesamtfluss ansehen:

$$\gamma = \frac{j_g^{netto}}{j_g}$$

Der Gesamtfluss auf die Oberfläche der Teilchen durch die Stöße von Molekülen wird durch die mittlere Molekülgeschwindigkeit \bar{v} auf eine ebene Oberfläche gemäß der kinetischen Gastheorie angegeben (Pruppacher und Klett 1978).

$$j_g = \frac{1}{4} \bar{v} \cdot c_g \quad (2-26)$$

Damit ist der Gasphasen-Term gegeben durch :

$$j_g^{netto} = \frac{1}{4} \gamma \cdot \bar{v} \cdot c_g \quad (2-27)$$

Der Nettofluss in die flüssige Phase direkt an der Oberfläche wird allein durch die Diffusion bestimmt. Es gilt also

$$j_l^{netto} = \kappa_{sol} \cdot n_s - \varphi_{seg} \cdot c_l^* = D_l \cdot \frac{\partial c_l}{\partial r} \Big|_{r=a} \quad (2-28)$$

Hier wurde bereits die Krümmung des Tropfens berücksichtigt, da die Ableitung der Konzentration bei $r = a$ erfolgt. Im Falle ebener Grenzflächen wird entsprechend $\frac{\partial c_l}{\partial x} \Big|_{x=0}$ eingesetzt.

Für den Fluss der Oberflächenreaktion gilt $j_{srx} = \kappa_{srx} \cdot n_s$. Damit geht die Massenkontinuitätsgleichung (2-25) über in

$$\frac{1}{4} \gamma \cdot \bar{v} \cdot c_g = D_l \frac{\partial c_l}{\partial r} \Big|_{r=a} + \kappa_{srx} \cdot n_s \quad (2-29)$$

Im Folgenden werden die einzelnen Terme dieser Gleichung berechnet:

- (i) Der Term $\frac{\partial c_l}{\partial r} \Big|_{r=a}$ ergibt sich aus der Radiusabhängigkeit der Konzentration im Partikel (s. Abschnitt 2.2) :

$$c_l = c_l^* \frac{a \sinh(Kr)}{r \sinh(Ka)} \quad \text{mit } K = \sqrt{\frac{k}{D_l}}$$

Die Ableitung von c_l nach r ergibt :

$$\frac{\partial c_l}{\partial r} = c_l^* \frac{aK}{r} \left(\frac{\cosh(Kr)}{\sinh(Ka)} - \frac{1}{rK} \frac{\sinh(Kr)}{\sinh(Ka)} \right)$$

und an der Oberfläche für $r = a$:

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial r} \right|_{r=a} = c_l^* \sqrt{\frac{k}{D_l}} \left(\coth(q) - \frac{1}{q} \right) = c_l^* \sqrt{\frac{k}{D_l}} \cdot F \quad (2-30)$$

$$\text{mit } q = a K = a \sqrt{\frac{k}{D_l}} \text{ und } F = \coth(q) - \frac{1}{q} \quad (2-31)$$

(ii) Die Oberflächenbelegung n_s kann aus dem Nettofluss der Gasphase als Funktion von c_g und γ abgeleitet werden. Für j_g^{netto} gilt

$$j_g^{netto} = \varphi_{ads} \cdot c_g - \kappa_{des} \cdot n_s$$

und unter Heranziehung von Gleichung (2-27)

$$n_s = \frac{c_g}{\kappa_{des}} \left(\varphi_{ads} - \frac{1}{4} \gamma \cdot \bar{v} \right) \quad (2-32)$$

Für φ_{ads} kann mit dem Haftkoeffizienten der Term $\varphi_{ads} = 1/4 \alpha \cdot \bar{v}$ eingesetzt werden.

$$j_{ads} = \varphi_{ads} \cdot c_g = \alpha \cdot \frac{1}{4} \bar{v} \cdot c_g \quad (2-33)$$

und damit gilt dann

$$n_s = \frac{c_g}{\kappa_{des}} \cdot \frac{1}{4} \bar{v} \cdot (\alpha - \gamma) \quad (2-34)$$

(iii) Um die Ortsabhängigkeit der Konzentration in (2-30) bestimmen zu können, muss noch c_l^* ersetzt werden. Dazu wird der Nettofluss in der flüssigen Phase, (2-28) herangezogen :

$$\kappa_{sol} \cdot n_s - \varphi_{seg} \cdot c_l^* = D_l \cdot \left. \frac{\partial c_l}{\partial r} \right|_{r=a} = c_l^* \cdot \sqrt{k D_l} \cdot F \quad \text{mit } F = \coth(q) - 1/q$$

$$\text{d.h. } c_l^* = \frac{\kappa_{sol} \cdot n_s}{\varphi_{seg} + \sqrt{k D_l} \cdot F} = \frac{\kappa_{sol} \cdot (\varphi_{ads} - (\bar{v}/4) \gamma)}{\kappa_{des} \cdot (\varphi_{seg} + \sqrt{k D_l} F)} \cdot c_g \quad (2-35)$$

Dabei ist der Term $\frac{\kappa_{sol} \cdot (\varphi_{ads} - (\bar{v}/4) \gamma)}{\kappa_{des} \cdot (\varphi_{seg} + \sqrt{k D_l} F)}$ dimensionslos, da die Prozesskonstanten φ und $\sqrt{k D_l}$ [cm s⁻¹] die gleiche Einheit wie die mittlere Molekülgeschwindigkeit haben und F und γ selbst keine Dimension besitzen.

Nach Einsetzen der berechneten Größen in die Massenkontinuitätsgleichung (2-28) ergibt sich

$$\frac{1}{4} \gamma \cdot \bar{v} \cdot c_g = c_l^* \cdot \sqrt{k D_l} \cdot F + \kappa_{srx} \cdot n_s$$

und mit Ersetzen von c_l^*

$$\gamma \cdot \left(\frac{1}{4} \bar{v} \right) \cdot c_g = \frac{\kappa_{sol} \cdot \sqrt{k D_l} \cdot F}{\left(\varphi_{seg} + \sqrt{k D_l} \cdot F \right)} \cdot \frac{\left(\varphi_{ads} - \left(\frac{1}{4} \bar{v} \right) \gamma \right)}{\kappa_{des}} \cdot c_g + \kappa_{srx} \cdot n_s \quad (2-36)$$

In Abschnitt 2.3.4 wird gezeigt, dass diese Gleichung mit der Formulierung des Widerstandsmodells äquivalent ist.

Formt man die Gleichung (2-36) um, so ergibt sich der Zusammenhang zwischen Aufnahmekoeffizient γ und Haftkoeffizient α . Die Division dieser Gleichung durch c_g liefert:

$$\left(\frac{1}{4} \bar{v} \right) \gamma = \frac{\kappa_{sol} \cdot \sqrt{k D_l} \cdot F}{\varphi_{seg} + \sqrt{k D_l} \cdot F} \cdot \frac{\varphi_{ads} - \left(\frac{1}{4} \bar{v} \right) \gamma}{\kappa_{des}} + \kappa_{srx} \cdot \frac{n_s}{c_g}$$

Nach Ersetzen von n_s gemäß (2-34)

$$\left(\frac{1}{4} \bar{v} \right) \cdot \gamma = \left(\frac{\kappa_{sol} \cdot \sqrt{k D_l} \cdot F}{\varphi_{seg} + \sqrt{k D_l} \cdot F} + \kappa_{srx} \right) \cdot \frac{\varphi_{ads} - \left(\frac{1}{4} \bar{v} \right) \gamma}{\kappa_{des}} \quad (2-36a)$$

und mit $\varphi_{ads} = \frac{1}{4} \bar{v} \alpha$ und sowie nach Division durch $\frac{1}{4} \bar{v}$ ergibt sich nach Umformung:

$$\gamma = \left(\frac{\kappa_{sol} \cdot \sqrt{k D_l} \cdot F}{\varphi_{seg} + \sqrt{k D_l} \cdot F} + \kappa_{srx} \right) \cdot \frac{\alpha - \gamma}{\kappa_{des}} \quad (2-36b)$$

Diese Gleichung wird mit $\kappa_{des} (\varphi_{seg} + \sqrt{k D_l} \cdot F)$ multipliziert und nach γ aufgelöst.

$$\begin{aligned} & \gamma \left(\kappa_{des} (\varphi_{seg} + \sqrt{k D_l} \cdot F) + \kappa_{sol} \sqrt{k D_l} \cdot F + \kappa_{srx} (\varphi_{seg} + \sqrt{k D_l} \cdot F) \right) \\ &= \alpha \left(\kappa_{sol} \sqrt{k D_l} \cdot F + \kappa_{srx} (\varphi_{seg} + \sqrt{k D_l} \cdot F) \right) \end{aligned}$$

oder

$$\gamma = \alpha \cdot \frac{\kappa_{sol} \sqrt{k D_l} \cdot F + \kappa_{srx} (\varphi_{seg} + \sqrt{k D_l} \cdot F)}{\kappa_{sol} \sqrt{k D_l} \cdot F + (\kappa_{des} + \kappa_{srx}) (\varphi_{seg} + \sqrt{k D_l} \cdot F)} \quad (2-37)$$

γ ist demnach als Modifikation von α aufzufassen, wobei als Korrekturterm die Einzelprozesse berücksichtigt werden.

Die Gleichungen (2-36), (2-36a) und (2-37) zeigen also die Überführung von einem Fluss [$\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$] über eine modifizierte Stoßgeschwindigkeit [cm s^{-1}] zu einer Wahrscheinlichkeit. Multipliziert man Gleichung (2-37) mit n_s , verwendet aus (2-28), (2-30) und (2-35) die Beziehung

$$\frac{\varphi_{seg}}{\sqrt{k D_l} \cdot F} + 1 = \frac{j_{sol}}{j_{sol} - j_{seg}} \quad (2-38)$$

und formt die Gleichung um, so erhält man wiederum die Flüsse

$$\gamma = \alpha \cdot \frac{j_{sol} \left(\frac{j_{sol}}{j_{sol} - j_{seg}} \right)^{-1} + j_{srx}}{j_{sol} \left(\frac{j_{sol}}{j_{sol} - j_{seg}} \right)^{-1} + j_{srx} + j_{des}} \quad (2-39)$$

und damit

$$\gamma = \alpha \cdot \frac{j_{sol} - j_{seg} + j_{srx}}{j_{sol} - j_{seg} + j_{srx} + j_{des}} \quad (2-40)$$

Der Bruchterm stellt hierbei das Verhältnis der reaktiven Stöße zu allen Stößen von Gasmolekül und Partikel dar.

$$\frac{\gamma}{\alpha} = \frac{j_g^{netto}}{j_{ads}} \quad (2-41)$$

Dies entspricht genau der Definition für die entsprechenden Koeffizienten γ und α .

In der Gleichung (2-37) sind nun noch die Prozesskonstanten φ und κ zu bestimmen. Dafür kann im Fall von κ_{des} eine Adsorptionsgleichgewichtskonstante L benutzt werden, die für monomolekulare Belegung einer Langmuir-Konstante entspricht (Langmuir 1918). Der Koeffizient L ist definiert als Gleichgewicht zwischen c_g und n_s , d.h.

$$\frac{n_s}{c_g} = L \quad [\text{cm}]$$

Betrachtet man die Flüsse, so erhält man

$$j_{ads} = \varphi_{ads} \cdot c_g = \kappa_{des} \cdot n_s = j_{des}$$

und damit

$$\kappa_{des} = \frac{\varphi_{ads}}{L} = \left(\frac{1}{4\bar{v}} \right) \frac{\alpha}{L} \quad (2-42)$$

Der Koeffizient L stellt im Gleichgewicht den Quotienten der Adsorptions- und Desorptionsprozesskonstanten dar.

Außerdem kann eine weitere Größe (κ_{sol} oder φ_{seg}) durch den Henry-Koeffizienten K_H ersetzt werden. Um die Parameter des Phasenübergangs durch den Henry-Koeffizienten ersetzen zu können, wird angenommen, dass im thermodynamischen Gleichgewicht die Netto-Zu- und -Abflüsse zur Grenzfläche gleich Null sind :

$$\varphi_{seg} c_i^* - \kappa_{sol} n_s = 0$$

und $\kappa_{des} n_s - \varphi_{ads} c_g = 0$.

Das führt zu

$$\begin{aligned}
K_H &= \frac{c_l^*}{c_g} = \frac{\kappa_{sol} n_s}{\varphi_{seg}} \cdot \frac{\varphi_{ads}}{\kappa_{des} n_s} = \frac{\kappa_{sol} \cdot \varphi_{ads}}{\kappa_{des} \cdot \varphi_{seg}} \\
&= \frac{\kappa_{sol} \cdot \varphi_{ads}}{\varphi_{ads} \cdot \varphi_{seg}} L = \frac{\kappa_{sol}}{\varphi_{seg}} L
\end{aligned} \tag{2-43}$$

Somit gilt diese Formulierung, sofern kein Konzentrationsgradient vorliegt (vgl. Gl. (2-29)), sowohl im Volumen als auch direkt an der Grenzfläche. Die Dimensionsbetrachtungen dieser Größe werden genauer in Abschnitt 2.4 dargestellt.

2.3.4 Äquivalenz der Gleichungen

Ziel dieses Abschnitts ist es, die Äquivalenz von Flussmodell und Widerstandsmodell zu zeigen. Hierzu wird im Folgenden eine komplexe Form des Widerstandsmodells exemplarisch ausgewählt und in die hergeleitete Form des Flussmodells überführt. Eine Gleichung für das Widerstandsmodell, die viele der im Labor auftretenden Prozesse berücksichtigt, findet man bei Hanson (1997a):

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha} + \left[\gamma_{srx} + \left(\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\kappa_{des}}{\kappa_{sol}} + \frac{1}{\gamma_{lrx}} \right)^{-1} \right]^{-1} \tag{2-44}$$

Als das Analogon des elektrischen Stromkreises wird die Formel veranschaulicht als eine Sequenz von Widerständen in Reihen- und Parallelschaltung:

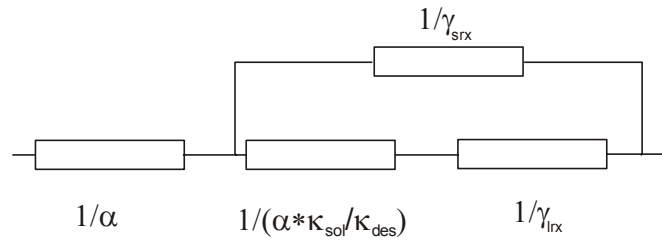


Abbildung 2-11: Darstellung des Widerstandsmodells gemäß Hanson (1997). Die Nomenklatur wird im Text erklärt.

In der Literatur wird versucht, die einzelnen Terme als Beschreibung eines physikalischen Prozesses zu formulieren. So stehen in dieser Gleichung neben dem Haftkoeffizienten α auch noch der Reaktionsterm auf der Oberfläche, γ_{srx} , sowie im Partikelvolumen, γ_{lrx} . Um die Äquivalenz zu zeigen, bringt man $1/\alpha$ auf die andere Seite und bildet den Kehrwert :

$$\frac{\alpha \gamma}{\alpha - \gamma} = \gamma_{srx} + \left(\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\kappa_{des}}{\kappa_{sol}} + \frac{1}{\gamma_{lrx}} \right)^{-1}$$

Für α wird $(4/\bar{v}) \varphi_{ads}$ eingesetzt und für γ_{srx} und γ_{lrx} die entsprechenden Definitionen nach Hanson (1997a):

$$\gamma_{srx} = \frac{4}{\bar{v}} \cdot \frac{\varphi_{ads} \cdot \kappa_{srx}}{\kappa_{des}} \quad (2-45)$$

$$\gamma_{lrx} = \frac{4}{\bar{v}} \cdot K_H \cdot \sqrt{k D_l} \cdot F \quad (2-46)$$

Für den Henry-Koeffizienten K_H gilt wiederum Gleichung (2-43)

$$K_H = \frac{\kappa_{sol} \cdot \varphi_{ads}}{\kappa_{des} \cdot \varphi_{seg}} \quad (2-47)$$

Für die Widerstandsformel folgt demnach

$$\frac{(4/\bar{v})\varphi_{ads} \cdot \gamma}{(4/\bar{v})\varphi_{ads} - \gamma} = \frac{(4/\bar{v})\varphi_{ads} \kappa_{srx}}{\kappa_{des}} + \left(\frac{\kappa_{des}}{(4/\bar{v})\varphi_{ads} \kappa_{sol}} + \frac{\kappa_{des} \varphi_{seg}}{(4/\bar{v})\kappa_{sol} \varphi_{ads} \sqrt{k D_l} F} \right)^{-1}$$

Nach der Auflösung der Klammer :

$$\frac{\varphi_{ads} \cdot \gamma}{\varphi_{ads} - (\bar{v}/4)\gamma} = \frac{(4/\bar{v})\varphi_{ads} \kappa_{srx}}{\kappa_{des}} + \frac{(4/\bar{v})\varphi_{ads} \kappa_{sol} \sqrt{k D_l} F}{\kappa_{des} \sqrt{k D_l} F + \kappa_{des} \varphi_{seg}}$$

Jetzt wird durch $4\varphi_{ads}$ dividiert und mit $\bar{v} \cdot \kappa_{des}$ multipliziert

$$\frac{(\bar{v}/4)\kappa_{des} \gamma}{\varphi_{ads} - (\bar{v}/4)\gamma} = \kappa_{srx} + \frac{\kappa_{sol} \sqrt{k D_l} F}{\sqrt{k D_l} F + \varphi_{seg}} \quad (2-48)$$

Diese Gleichung ist aber identisch mit der Formulierung (2-36a) in Abschnitt 2.3.3 nach Division durch c_g :

$$(\bar{v}/4)\gamma = \left(\kappa_{srx} + \frac{\kappa_{sol} \sqrt{k D_l} F}{\varphi_{seg} + \sqrt{k D_l} F} \right) \frac{\varphi_{ads} - (\bar{v}/4)\gamma}{\kappa_{des}} \quad \text{q.e.d.} \quad (2-49)$$

2.4 Temperaturabhängigkeiten

Wie Messungen zeigen, sind Übergangsprozesse zwischen Gasphase und kondensierter Phase oftmals temperaturabhängig, was sowohl aus kinetischen als auch thermodynamischen Gründen zu erwarten ist, da auch die Parameter, die für den Phasentransfer elementar sind, von der Temperatur beeinflusst werden.

In diesem Abschnitt wird die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Parameter dargestellt. Hierbei sollen zunächst nur die relevanten Gleichungen betrachtet werden. Die jeweils einzusetzenden Werte werden an entsprechender Stelle im Ergebnisteil aufgeführt.

- Henry-Koeffizient

Bei Systemen im Gleichgewicht gilt das Henry-Gesetz der Gaslöslichkeit. Ein Stoff mit dem Partialdruck p [atm] löst sich in der flüssigen Phase und ergibt dort eine Konzentration c_l [mol L⁻¹].

$$c_l = K_H \cdot p \quad (2-50)$$

K_H [mol L⁻¹ atm⁻¹] ist dabei der Henry-Koeffizient, eine stoffspezifische Größe. Den Partialdruck [atm] erhält man durch Umrechnung aus c_g [cm⁻³] gemäß

$$p = c_g \cdot \frac{RT}{N_L}$$

mit $R = 82,05 \text{ atm cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und N_L der Loschmidt-Zahl $N_L = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Die Gleichung ist nach Umformung zu einer dimensionslosen Größe analog (2-43).

Für die meisten Substanzen gilt, dass die Löslichkeit mit steigender Temperatur sinkt (z. B. Sander 1999).

$$K_H(T) = K_H(298\text{K}) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15\text{K}}\right)\right) \quad (2-51)$$

mit ΔH_H = Enthalpie für den Lösungsprozess [J mol⁻¹]
 R = allgemeine Gaskonstante [= 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹]
 T = absolute Temperatur [K].

Die Werte K_H werden in Nachschlagewerken tabelliert (z. B. Sander 1999).

Das Henry-Gesetz gilt für die Konzentration c_l der physikalisch gelösten Substanz. Erfolgt in der flüssigen Phase Dissoziation, so muss an Stelle von K_H ein modifizierter Parameter, der effektive Henry-Koeffizient K_H' eingesetzt werden, der die Dissoziationsgleichgewichte beinhaltet.

Für eine schlecht lösliche (O₂) und eine gut lösliche Substanz (HNO₃) sind in Abbildung 2-12 die Temperaturabhängigkeiten dargestellt. Zu erkennen ist, dass sich die Löslichkeit nicht nur in ihrem Absolutbetrag unterscheiden, sondern auch in der Variabilität mit der Temperatur.

Die abgebildeten Löslichkeiten errechnen sich aus den folgenden Werten:

	$K_H(298\text{ K})$ [mol L ⁻¹ atm ⁻¹]	ΔH_H [kJ mol ⁻¹]	Referenz
HNO ₃	$2,1 \cdot 10^5$	-72,3	Lelieveld und Crutzen 1991
O ₂	$1,3 \cdot 10^{-3}$	-12,5	Lide und Frederikse 1994

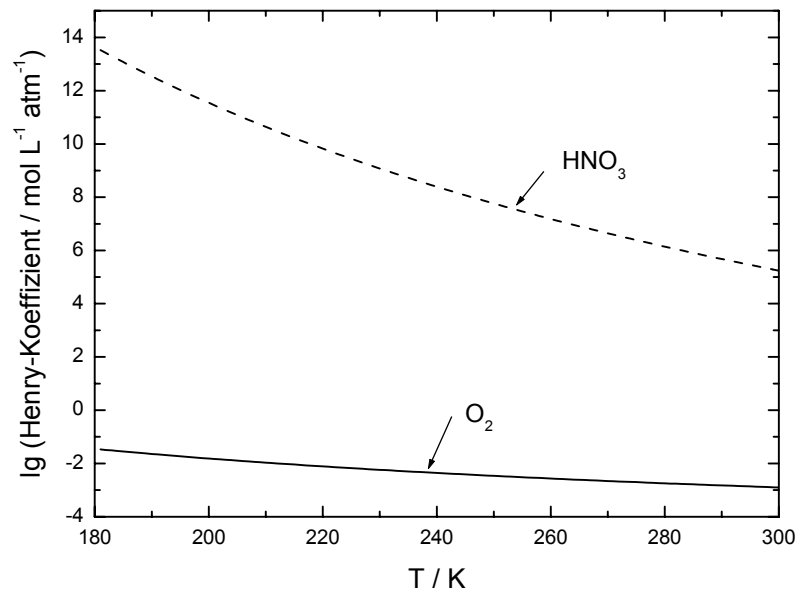


Abbildung 2-12: Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten für zwei Substanzen unterschiedlicher Löslichkeit.

- Diffusionskoeffizienten

Für die Diffusion in der Gasphase gilt bei konstanter Dichte in erster Näherung, dass sie proportional der mittleren freien Weglänge ($\sim T$) und der mittleren Molekülgeschwindigkeit ($\sim T^{1/2}$) ist (z.B. Atkins 1991). Somit sollte sich eine $T^{3/2}$ -Abhängigkeit ergeben. Jedoch wurden empirisch komplexere Abhängigkeiten erhalten, die zunächst von Fuller (1969) aufgestellt und von Reid (1987) verifiziert und mit anderen verglichen wurden. Demnach gilt für Diffusionskoeffizienten in der Gasphase

$$D_g = \frac{0,00143 \cdot T^{1,75}}{P \cdot M_{AB}^{0,5} \cdot \left((\Sigma_v)_A^{1/3} + (\Sigma_v)_B^{1/3} \right)^2} \quad (2-52)$$

mit D_g = Gasphasendiffusionskoeffizient [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
 P = Gesamtdruck [bar]
 M_{AB} = mittlere Molekülmasse [g mol^{-1}]
 (Σ_v) = Atomdiffusionsvolumen [cm^3]

Dabei steht der Index A für das stoßende Molekül und der Index B für das gestoßene. Bei den Mischungsverhältnissen, die in der Atmosphäre herrschen, kann als gestoßenes Teilchen ein Luftmolekül mit den im Verhältnis 4:1 gewichteten Eigenschaften von Stickstoff und Sauerstoff angesehen werden. Die Atomdiffusionsvolumina der einzelnen Substanzen können nach Fuller *et al.* (1969) mittels Inkrementen bestimmt werden.

Die Diffusion nimmt auch in kondensierter Phase mit steigender Temperatur zu.

Nach Stokes und Einstein gilt für Diffusionskoeffizienten nicht-reaktiver Substanzen in der flüssigen Phase

$$D_l = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot a_X} \quad (2-53)$$

mit k_B = Boltzmann-Konstante
 a_X = Radius des Moleküls X [cm]
 η = Viskosität des Lösungsmittels.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Wasser lässt sich nach Schwartz (1986) mittels folgender Gleichung beschreiben.

$$\eta_{H_2O}(T) = \eta_{H_2O}(298 \text{ K}) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15 \text{ K}}\right)\right) \quad (2-54)$$

Dabei sind $\eta_{H_2O}(298 \text{ K}) = 8,91 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Sengers und Watson 1986) und $\Delta H = -17,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Schwartz 1986).

Die Viskosität von Schwefelsäurelösungen wird nach Williams und Long (1995) berechnet gemäß

$$\eta(x) = A(x) T^n \exp\left(\frac{B}{T - T_0(x)}\right) \cdot 10^{-3}, \quad (2-55)$$

η in $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $x = \text{w\% H}_2\text{SO}_4$, T in K, $n = -1.43$, $B = 425$,
 $A(x) = 279.4 - 8.8x + 0.358x^2$, $T_0(x) = 203 - 2.63x + 0.0287x^2$.

In Abbildung 2-13 wird die Abhängigkeit der Viskosität von der Zusammensetzung im Gültigkeitsbereich dargestellt.

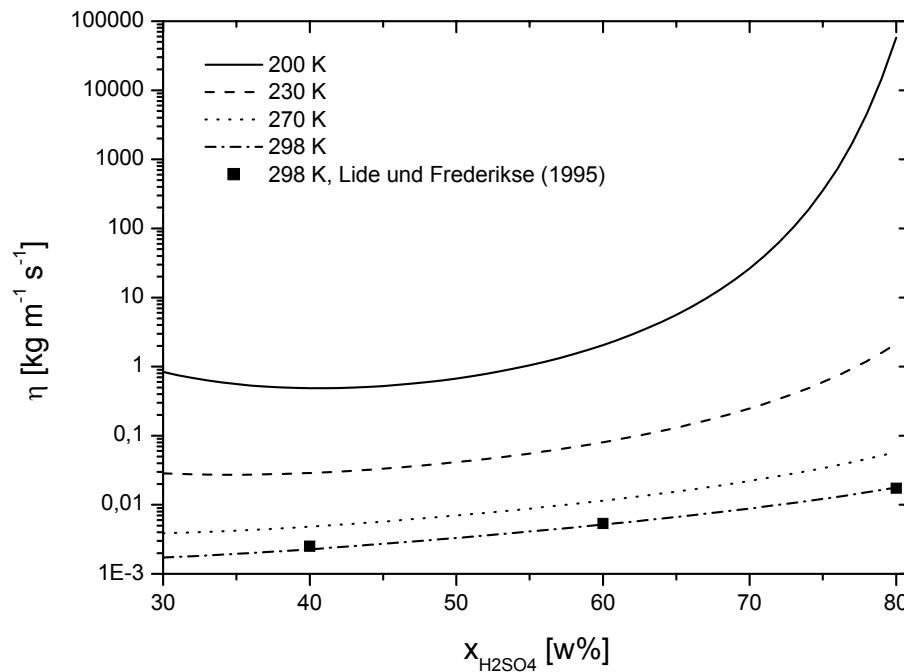


Abbildung 2-13: Abhängigkeit der Viskosität wässriger Schwefelsäurelösungen von Temperatur und Zusammensetzung nach der Parametrisierung von Williams und Long (1995).

In der folgenden Abbildung 2-14 sind die vorgestellten Parameter exemplarisch für OH in ihrer Temperaturabhängigkeit dargestellt.

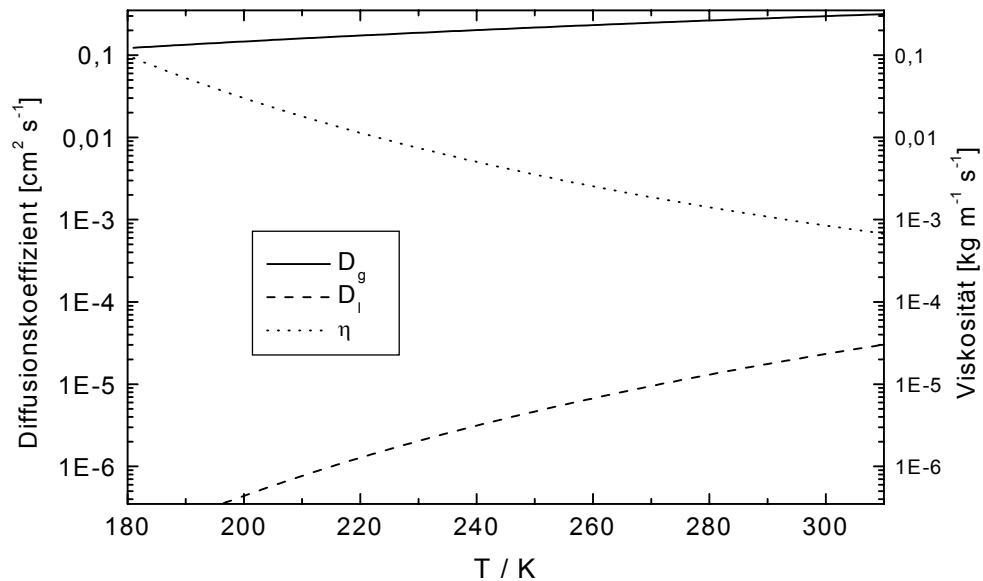


Abbildung 2-14: Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von OH in Luft und Wasser. Zusätzlich ist die Temperaturabhängigkeit der Viskosität gezeigt, mit der der Diffusionskoeffizient berechnet wurde. (Verwendete Größen: $\Sigma_v = 8,42 \text{ cm}^3$ (Reid *et al.* 1987), $a_{\text{OH}} = 1,11 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ (Elliot *et al.* 1990), $\eta_{\text{H}_2\text{O}}(298\text{K}) = 8,91 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Sengers und Watson 1986), $\Delta H = -17,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Reid *et al.* 1987)).

- Haftkoeffizient α

Der Haft- oder Massenakkommodationskoeffizient α kann temperaturabhängig sein, da sich auch die Oberflächenbeschaffenheit und damit die Beweglichkeit der Moleküle auf der Oberfläche mit der Temperatur ändert. Mit steigender Temperatur nimmt die Beweglichkeit ab, da die Oberfläche selbst aktiver wird. α ist nur durch Extrapolation zu erhalten, so dass ein experimenteller Nachweis schwierig zu erbringen ist. Somit sind die bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Messungen nur als Hinweis zu thermodynamischen Erkenntnissen über den Haftprozess zu sehen. Davidovits *et al.* (1991) stellten Messreihen über die Massenakkommodation auf, bezogen jedoch auch die Solvation in diesen Prozess mit ein und erhielten somit Aussagen für einen Koeffizienten, der anders als in dieser Arbeit definiert ist. Sie modellierten dann ihre Messungen mit folgender Gleichung:

$$\ln \left[\frac{\alpha}{1-\alpha} \right] = -\Delta G_{\text{obs}}^{\#} / RT \quad , \quad (2-56)$$

wobei $\Delta G_{\text{obs}}^{\#}$ die Gibbs-Enthalpiebarriere für den Phasenübergang zwischen Gas und gelöstem Zustand darstellt. Die Werte liegen im Bereich weniger Kilojoule.

In dieser Arbeit wurde auf eine thermodynamische Betrachtung dieser Größe verzichtet, da sich die Messungen dieser Größe neben den unterschiedlichen Oberflächen auch aus Definitionsgründen kaum miteinander vergleichen lassen. Knox und Philips (1998) stellten ein Wellenmodell auf, mit welchem sie den Solvationsvorgang beschreiben. Da dieses

jedoch auf den Werten von Davidovits beruht, entspricht auch jenes nicht der hier getroffenen Definition, weswegen ein Vergleich nicht vorgenommen wurde.

- Geschwindigkeitskonstante k

Ein weiterer temperaturabhängiger Parameter, der in den Aufnahmekoeffizienten eingeht, ist die Reaktionsgeschwindigkeit der betrachteten Spezies im Volumen oder auf der Oberfläche des Partikels. Die Geschwindigkeiten der meisten Reaktionen nehmen mit der Temperatur zu, wofür eine Arrheniusgleichung angenommen werden kann

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (2-57)$$

mit A = Arrhenius-Vorfaktor [s^{-1}]
 E_a = Aktivierungsenergie [J mol^{-1}].

Wie in Abschnitt 2.2.1 bereits gezeigt, ist für den Konzentrationsgradienten in der kondensierten Phase das Verhältnis zwischen Reaktion und Diffusion maßgeblich. Dieses Verhältnis ist ebenfalls temperaturabhängig, da die beiden Größen voneinander unabhängig sind und daher jeweils andere Temperaturabhängigkeiten aufweisen.

Da in der flüssigen Phase die Geschwindigkeitskonstanten nicht ohne den Einfluss der Diffusion auftauchen, ist als Beispiel für die Temperaturabhängigkeit der Quotient aus diesen beiden Größen exemplarisch für eine schnelle Reaktion mit schwacher Temperaturabhängigkeit und für eine langsame Reaktion mit starker T -Abhängigkeit aufgetragen. Die Reaktionen sind die des Nitratradikals mit dem Hydroxyl-Ion OH^- ($k = 8,1 \cdot 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot \exp(-23 \text{ kJ}/RT)$, Exner *et al.* 1992) bzw. die von O_3 mit H_2O_2 ($k = 2,8 \cdot 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot \exp(-73,5 \text{ kJ}/RT)$), Sehested *et al.* 1992). Da in der Auswertung die Geschwindigkeitskonstanten im allgemeinen Formalismus unabhängig von der Konzentration sein müssen, wird entsprechend den jeweiligen Bedingungen ein k' ermittelt, welches auch in Abbildung 2-14 zur Auftragung verwendet wurde.

Da die Diffusion in geringerem Maße als die Geschwindigkeitskonstante temperaturabhängig ist, nimmt der Quotient mit steigender Temperatur zu.

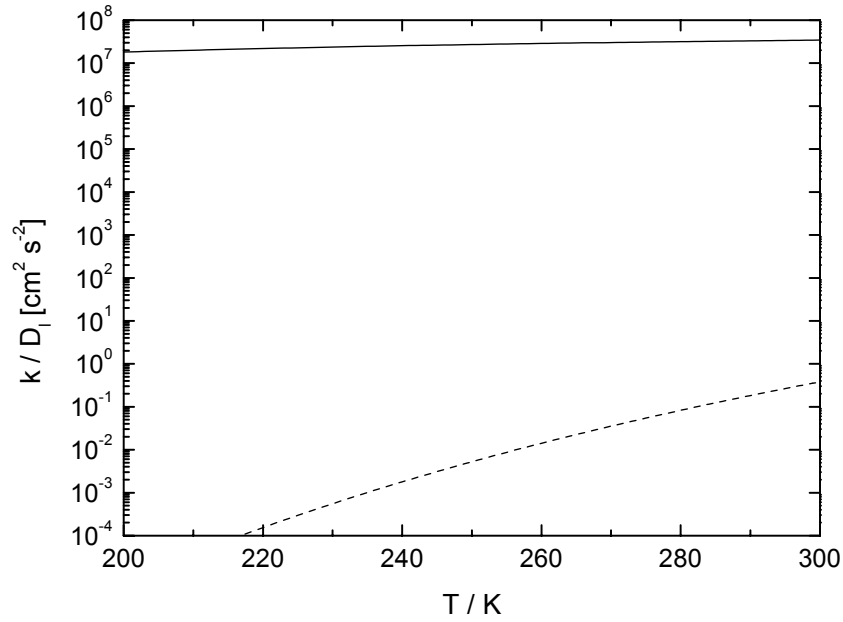


Abbildung 2-15: Temperaturabhängigkeit des Quotienten aus k und D_l . durchgezogene Linie: $\text{NO}_3 + \text{OH}^-$, für $c_l(\text{OH}^-) = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, gestrichelte Linie: $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, für $c_l(\text{H}_2\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, D_l berechnet aus Gleichung (2–55) mit $\eta_{\text{H}_2\text{O}}(298\text{K}) = 8,91 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkins 1991), $\Delta H = -17,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Reid *et al.* 1987), $a_{\text{NO}_3} = 2,64 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ (Nightingale 1959), $a_{\text{O}_3} = 2,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ (Näser 1971).

2.5 Grenzfallbetrachtung

Die Gleichung (2–37) ist eine allgemeine Form zur Beschreibung des Aufnahme-koeffizienten, die in allen Fällen anwendbar ist. Jedoch gibt es auch einige Vereinfachungen, die für unterschiedliche Bedingungen gültig sein können.

An dieser Stelle werden die Abschätzungen in den Grenzfällen vorgestellt:

$$\gamma = \alpha \cdot \frac{\kappa_{\text{sol}} \sqrt{k D_l} F + \kappa_{\text{srx}} (\varphi_{\text{seg}} + \sqrt{k D_l} F)}{\kappa_{\text{sol}} \sqrt{k D_l} F + (\kappa_{\text{des}} + \kappa_{\text{srx}}) (\varphi_{\text{seg}} + \sqrt{k D_l} F)} \quad (2-37)$$

Folgende Grenzfälle können betrachtet werden:

- 1.) Auf Flüssigkeiten ist meist $\kappa_{\text{srx}} \approx 0$ und kann damit vernachlässigt werden.
- 2.) In den meisten Experimenten sind die Tropfen so groß, dass $\left(\coth q - \frac{1}{q} \right) \approx 1$ ist,

$$\text{d.h. } \sqrt{k_l' \cdot D_l} \cdot F \approx \sqrt{k_l' \cdot D_l}.$$

Damit folgt:

$$\gamma = \frac{\alpha \cdot \kappa_{\text{sol}} \sqrt{k_l' \cdot D_l}}{\kappa_{\text{sol}} \sqrt{k_l' \cdot D_l} + \kappa_{\text{des}} \cdot (\varphi_{\text{seg}} + \sqrt{k_l' \cdot D_l})} \quad (2-58)$$

Setzt man nun noch für φ_{seg} und κ_{des} die voneinander abhängigen Parameter der Gleichungen (2–42) und (2–43) ein, so erhält man

$$\gamma = \frac{\alpha \cdot \kappa_{sol} \sqrt{k'_l \cdot D_l}}{\kappa_{sol} \sqrt{k'_l \cdot D_l} + \frac{\bar{v}}{4} \cdot \frac{\alpha}{L} \cdot \left(\kappa_{sol} \cdot \frac{L}{K_H} + \sqrt{k'_l \cdot D_l} \right)} \quad (2-59)$$

Dieser Term kann unter Umständen weiter vereinfacht werden. Diese Fälle werden jetzt im weiteren Verlauf betrachtet.

(i) Inerte Substanzen

Unter „inerten“ Substanzen sollen hier solche Substanzen zusammengefasst werden, für die $\sqrt{k'_l \cdot D_l} \ll \kappa_{sol} \cdot \frac{L}{K_H}$ gilt. Dann erhält man

$$\gamma = \frac{\alpha \cdot \kappa_{sol} \sqrt{k'_l \cdot D_l}}{\kappa_{sol} \sqrt{k'_l \cdot D_l} + \frac{\bar{v}}{4} \cdot \frac{\alpha}{L} \cdot \kappa_{sol} \cdot \frac{L}{K_H}} = \frac{\alpha}{1 + \frac{\bar{v}}{4} \cdot \alpha \cdot \frac{1}{K_H \cdot \sqrt{k'_l \cdot D_l}}} \quad (2-60)$$

d.h.: κ_{sol} und L haben keinen Einfluss auf γ .

Wenn man weiter annimmt, dass die Nachlieferung zur Grenzfläche an der Gasphasenseite schnell verläuft und der Massenakkommodationskoeffizient groß ist, d.h.

$\frac{\bar{v}}{4} \cdot \alpha \cdot \frac{1}{K_H \cdot \sqrt{k'_l \cdot D_l}} \gg 1$, dann ist

$$\gamma = \frac{4 K_H \sqrt{k'_l \cdot D_l}}{\bar{v}}$$

und damit unabhängig von α . Die Aufnahme wird also vor allem durch die Löslichkeit sowie den Gradienten in der flüssigen Phase bestimmt.

Im umgekehrten Fall, $\frac{\bar{v}}{4} \cdot \alpha \cdot \frac{1}{K_H \cdot \sqrt{k'_l \cdot D_l}} \ll 1$, ist

$$\gamma = \alpha,$$

d.h. der Aufnahmekoeffizient wird durch den Stoffübergang durch die Grenzfläche bestimmt.

(ii) Reaktive Substanzen

Als „reaktive“ Substanzen werden hier solche bezeichnet, für die gilt $\sqrt{k_l' \cdot D_l} \gg \kappa_{sol} \cdot \frac{L}{K_H}$.

Dann folgt

$$\gamma = \frac{\alpha \cdot \kappa_{sol}}{\kappa_{sol} + \frac{\bar{v}}{4} \cdot \frac{\alpha}{L}}. \quad (2-61)$$

Wenn die Solvation im Verhältnis zu den Prozessen vor allem auf der gasförmigen Seite der Oberfläche langsam verläuft, d.h. $\kappa_{sol} \ll \frac{\bar{v}}{4} \cdot \frac{\alpha}{L}$, so gilt, dass γ durch die Solvation, modifiziert um die Adsorptionsprozesse bestimmt wird, wobei gilt

$$\gamma = \frac{4L \cdot \kappa_{sol}}{\bar{v}}. \quad (2-62)$$

Im umgekehrten Fall, $\kappa_{sol} \gg \frac{\bar{v}}{4} \cdot \frac{\alpha}{L}$, ist wiederum der Aufnahmekoeffizient gleich dem Akkomodationskoeffizienten:

$$\gamma = \alpha,$$

da der Stoffübergang durch den Haftprozess bestimmt wird.

(iii) Feste Partikel

Bei festen Partikeln gilt $k_l' \cong 0$, $F = 0$ und $\kappa_{srx} \neq 0$. Damit folgt

$$\gamma = \alpha \cdot \frac{\kappa_{srx} \cdot \varphi_{seg}}{(\kappa_{des} + \kappa_{srx}) \cdot \varphi_{seg}} = \frac{\alpha \cdot \kappa_{srx}}{\kappa_{des} + \kappa_{srx}} \quad (2-63)$$

mit $\kappa_{des} = \frac{\bar{v}}{4} \cdot \frac{\alpha}{L}$.

Verläuft die Desorption langsamer als die Oberflächenreaktion, $\kappa_{des} \ll \kappa_{srx}$, so entspricht auch hier der Aufnahmekoeffizient dem Massenakkomodationskoeffizienten,

$$\gamma = \alpha.$$

Ist jedoch die Desorption schneller, $\kappa_{des} \gg \kappa_{srx}$, wird die Aufnahme modifiziert um das Produkt aus Adsorptionsgleichgewichtskonstante und Oberflächenreaktion in Abhängigkeit von der Nachlieferung aus der Gasphase:

$$\gamma = \frac{4\alpha \cdot L \cdot \kappa_{srx}}{\bar{v} \cdot \alpha} = \frac{4}{\bar{v}} \cdot L \cdot \kappa_{srx}.$$

Es zeigt sich also, dass der Massenakkomodationskoeffizient gerade dann eine wichtige Rolle spielt, wenn die weiteren Prozesse schnell und effizient erfolgen. Um ihn separieren zu können, müssen also andere Prozesse beschleunigt oder unterdrückt werden. Des

Weiteren zeigt sich, dass sich einzelne Parameter separieren lassen, so dass aus einer Kombination von Messungen bei unterschiedlichen experimentellen Bedingungen Rückschlüsse über einzelne Prozesskonstanten möglich werden.

An dieser Abschätzung wird auch deutlich, dass einzelne Parameter wie Haftkoeffizienten oder Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit aus bestimmten Experimenten, die einen dieser Fälle beinhalten, nicht erhalten werden können, da die Messung nicht sensitiv auf sie reagiert. Eine Kombination mehrerer Untersuchungen kann jedoch auch hier zum Ziel führen.

2.6 Unterschiede zwischen Labor- und atmosphärischen Oberflächen

In Laborexperimenten zum Aufnahmeverhalten von Gasen auf kondensierten Oberflächen werden stets modellhafte Oberflächen verwendet. Wie bereits in der Einleitung aufgeführt, sind es die verschiedenen Typen an Reaktoren, die die Art einer Oberfläche bestimmen.

Bei *Knudsenzell*-Untersuchungen (Baldwin und Golden 1979, De Haan und Finlayson-Pitts 1997, Seisel *et al.* 1997, Tolbert *et al.* 1987) wird ein Gas im Hochvakuum spontan einer Oberfläche ausgesetzt und durch den zeitlichen Verlauf der Gaskonzentration Rückschlüsse auf die Art der Wechselwirkung gezogen. Diese Experimente können sowohl gepulst als auch kontinuierlich erfolgen. Bei den *Flussreaktoren* (Abbatt und Molina 1992, Chu *et al.* 1993a, Hanson und Ravishankara 1991) gibt es verschiedene Typen der Beschichtung. Meist wird das interessierende Gas durch einen verschiebbaren Injektor an der beschichteten Wand vorbeigeleitet, wodurch die Kontaktzeit bzw. die Größe der Oberfläche variiert wird. Ebenso ist es aber auch gängig, im vertikalen Betrieb eine Flüssigkeit an der Wand herabfließen zu lassen, so dass sich die Oberfläche stets erneuert. *Tropfenstrahlapparaturen* (Bongartz *et al.* 1994, Gardner *et al.* 1987, Jayne *et al.* 1990) leiten die aufnehmenden Partikel durch das Gas. Eine Variation von Kontaktzeit und Oberfläche erfolgt durch die Änderung von Tropfengröße und Tropfgeschwindigkeit. Bei niedrigen Aufnahmekoeffizienten wird der umgekehrte Weg beschritten, indem *Gasblasen* durch eine Flüssigkeit geleitet werden (Kleffmann *et al.* 1998). In *Levitationsreaktoren* (Mund 2001) werden Veränderungen eines einzelnen Partikels in Wechselwirkung mit dem umgebenden Gas beobachtet, bei *Streuapparaturen* (Behr *et al.* 2001, Morris *et al.* 2000) hat man feste oder sich erneuernde flüssige Oberflächen, deren Wechselwirkung mit damit stoßenden Gasmolekülen beobachtet wird.

Somit ist klar, dass die Art des entsprechenden Experiments und die Präparation der Oberfläche oftmals auf die Art der zu erwartenden Wechselwirkung angepasst sind. Sind hohe Aufnahmekoeffizienten gemessen, sollte die Oberfläche häufiger erneuert werden, um keine Sättigung durch bereits aufgenommene Substanzen zu erzeugen. Ist nur eine schwache Aufnahme zu erwarten, muss die Kontaktzeit möglichst lang sein.

Im Labor ist es möglich, Tropfengrößen und -zusammensetzung zu bestimmen. Filme können mit recht genau definierter Schichtdicke und Zusammensetzung hergestellt werden. Feste Oberflächen werden verwendet, die anhand der Erzeugung unterschieden werden können und somit den Gasmolekülen eine unterschiedliche große effektive Oberfläche bieten. Selbst Einkristalle werden in seltenen Fällen verwendet, um den Einfluss von Oberflächendefekten zu eliminieren (Peters und Ewing 1995).

Die Oberflächen in der Atmosphäre können dagegen nie beschrieben werden, da die Variabilität zu groß ist. Es treten z.B. unterschiedlich starke Temperaturschwankungen auf,

die Sättigungsdampfdrücke, Henry-Konstanten und andere Gleichgewichte oder die Geschwindigkeit von Reaktionen verschieben können. Hierdurch werden vor allem Konzentrationen im Tropfen verändert. Darüber hinaus finden sich in der Atmosphäre aufgrund der Luftfeuchtigkeit selten „saubere“ Oberflächen, sondern stets wird eine Wasserschicht gefunden.

Es sind einige Ansätze verwendet worden, um auf die Beschaffenheit fester Oberflächen einzugehen, so z.B. das Porositätskonzept von Keyser und Leu (1993).

Die Beschreibung der Wechselwirkung von Gasmolekülen und Partikeloberflächen ist immer auf die Größe und Beschaffenheit der verwendeten Oberflächen bezogen. Allerdings können beispielsweise im Labor verwendete Einkristalle, die zur Beschreibung der Aufnahme herangezogen werden, in der Natur nicht angetroffen werden. Insofern dienen manche Labormessungen lediglich dazu, einzelne Prozesse voneinander zu separieren, ohne dass dies in der Atmosphäre möglich ist. Dennoch kann man durch solche Untersuchungen an modellhaften Oberflächen ein vollständigeres Bild erhalten werden, als es nur an möglichst realen Systemen möglich wäre.

3 Methodik der Bestimmung von Fundamentalkoeffizienten

3.1 Grundgleichung und ihre einzelnen Beiträge

Ein wichtiger Gesichtspunkt der vorliegenden Arbeit ist die Frage nach der Sensitivität des Aufnahmekoeffizienten γ bezüglich einzelner Parameter. Im Laufe der Untersuchung zeigte es sich, dass, abhängig von den experimentellen Bedingungen, γ unterschiedlich stark von den Fundamentalkoeffizienten abhängt. Im Folgenden soll an Beispielen aufgezeigt werden, wie bei der Bestimmung der Parameter vorgegangen wurde.

Als Ausgangspunkt dient Gleichung (2–37):

$$\gamma = \alpha \cdot \frac{\kappa_{sol} \sqrt{k D_l F} + \kappa_{srx} (\varphi_{seg} + \sqrt{k D_l F})}{\kappa_{sol} \sqrt{k D_l F} + (\kappa_{des} + \kappa_{srx}) (\varphi_{seg} + \sqrt{k D_l F})}$$

Sie kann umgeformt werden und man erhält

$$\gamma = \alpha \cdot \frac{\kappa_{sol} \cdot \left(\frac{\varphi_{seg}}{\sqrt{k D_l F}} + 1 \right)^{-1} + \kappa_{srx}}{\kappa_{sol} \cdot \left(\frac{\varphi_{seg}}{\sqrt{k D_l F}} + 1 \right)^{-1} + \kappa_{des} + \kappa_{srx}} \quad (3-1)$$

Dies entspricht der Flussgleichung (2–40), gekürzt um die Oberflächenkonzentration.

In dieser Gleichung sind die Größen α , κ_{sol} , κ_{des} , κ_{srx} , φ_{seg} und k zunächst unbestimmt. Aufgrund physikalisch-chemischer Betrachtungen kann die Anzahl dieser Unbekannten aber eingeschränkt werden.

i) Grundsätzlich gilt:

$$1 \geq \alpha \geq \gamma$$

Aus Sensitivitätsberechnungen geht hervor, dass der Haftkoeffizient α nicht bestimmend für die Aufnahmekoeffizienten ist, wenn er um Größenordnungen über den Messwerten für γ liegt, da der Fluss auf die Oberfläche groß ist gegen die nachfolgenden Flüsse der Oberflächenreaktion bzw. der Solvation. In diesen Fällen ist es nötig, Analogien zu ähnlichen Systemen herzustellen.

ii) Darüber hinaus werden die folgenden Annahmen gemacht:

- Wenn Volumenreaktionen möglich sind, wird die Oberflächenreaktion vernachlässigt und umgekehrt. Diese Annahme wird nur dann modifiziert, wenn hochkonzentrierte Lösungen betrachtet werden.
- $\alpha \approx 1$ auf Eis und Schwefelsäureoberflächen und $\alpha \approx 0,1$ auf wässrigen Lösungen. Diese Schätzwerte begründen sich auf Molekularstrahlexperimente von Sitz *et al.* (Gotthold und Sitz 1998, Isaksen und Sitz 1999), (HCl bzw. N₂ auf Eis) sowie Morris *et al.* 2000 (HCl, HBr und HNO₃ auf Schwefelsäure). Auf wässrigen Lösungen wird die Größenordnung für α in verschiedenen Experimenten erhalten,

z.B. auf Ozon (Magi *et al.* 1997), NH₃ (Shi *et al.* 1999) oder HONO (Bongartz *et al.* 1994). Diese Annahme wird nur als erste Näherung eingesetzt und ggf. im „trial and error“-Verfahren modifiziert.

- Die Prozesskonstante für die Adsorption wird mit Hilfe der gaskinetischen Stoßtheorie auf eine ebene Fläche ausgedrückt, wobei die Wahrscheinlichkeit eines nicht-elastischen Stoßes genau α beträgt: $\varphi_{ads} = (\bar{v}/4) \alpha$. Diese Annahme gilt für nicht-diffusionslimitierte Bedingungen in der Gasphase.
- Die Rückprozesse, Segregation und Desorption, werden durch den Hinprozess und die jeweiligen Gleichgewichtskonstanten ausgedrückt. Um die Segregation zu bestimmen, wird auf den Henry-Koeffizienten und die Adsorptionsgleichgewichtskonstante $L = \varphi_{ads}/\kappa_{des}$ zurückgegriffen. Es gilt wiederum (2-43):

$$K_H = \frac{\kappa_{sol} \cdot \varphi_{ads}}{\kappa_{des} \cdot \varphi_{seg}}$$

Für Flüssigphasenübergänge ist dieser Wert messbar und in den meisten Fällen bekannt. Auf festen Oberflächen ist $K_H \approx 0$. Aus diesen Definitionen folgt:

$$K_H = \frac{\kappa_{sol}}{\varphi_{seg}} \cdot L \quad \text{und daraus} \quad \varphi_{seg} = \kappa_{sol} \cdot \frac{L}{K_H}$$

Somit sind die Segregation und die Desorption durch Einführung von Adsorptions- und Lösungsgleichgewichten bestimmbar.

Mit diesen Voraussetzungen lautet die Gleichung zur Berechnung der Fundamentalkoeffizienten, die zur Analyse der Literaturwerte herangezogen wurde:

$$\gamma = \alpha \cdot \frac{\left(\kappa_{sol} \cdot \left(\frac{\kappa_{sol} \cdot \frac{L}{K_H}}{\sqrt{k D_l F}} + 1 \right)^{-1} + \kappa_{srx} \right)}{\left(\kappa_{sol} \cdot \left(\frac{\kappa_{sol} \cdot \frac{L}{K_H}}{\sqrt{k D_l F}} + 1 \right)^{-1} + \kappa_{srx} + \frac{\varphi_{ads}}{L} \right)} \quad (3-2)$$

Aus numerischen Gründen dürfen k und K_H nicht 0 sein. Dafür wird im Folgenden jeweils $k \approx 0$ und $K_H \approx 0$ angegeben. Fasst man nun die gewonnenen Erkenntnisse über die ersten Schätzwerte zusammen, so ergibt sich Tabelle 3-1.

Tabelle 3-1: Annahmen über die in erster Näherung zu verwendenden Größen.

	feste Oberfläche	flüssige Oberfläche
α	1	0,1
k	≈ 0	unbekannt
K_H	≈ 0	bekannte Grunddaten (Sander 1999)
φ_{ads}	$(\bar{v}/4) \alpha$	$(\bar{v}/4) \alpha$

κ_{sol}	0	unbekannt
κ_{srx}	unbekannt	0
L	unbekannt	unbekannt

Mit diesen Randbedingungen für die Auswahl der Parameter lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden:

- (i) Bei der Wechselwirkung mit **festen Phasen** sind zwei Größen unbekannt, nämlich die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion sowie die Gleichgewichtskonstante L . Da die Solvatationskonstante 0 beträgt, verbleibt die nachfolgende vereinfachte Gleichung:

$$\gamma = \alpha \cdot \frac{\kappa_{srx}}{\kappa_{srx} + \frac{\varphi_{ads}}{L}}, \quad (3-3)$$

Sofern eine Oberflächenreaktion nicht vorliegt, wird die Aufnahme allein durch das Gleichgewicht von Adsorption und Desorption bestimmt, ansonsten sind die beiden Größen zunächst nicht unabhängig voneinander bestimmbar. Sie sind jedoch separierbar, da L vom System Substrat / Gas bestimmt wird, während κ_{srx} von der Konzentration der Dotierung abhängt.

- (ii) Bei der Wechselwirkung eines Gasmoleküls mit **flüssigen Phasen** dagegen tritt bei gering konzentrierten Lösungen gewöhnlich keine Oberflächenreaktion auf. Somit liegen zunächst drei Unbekannte vor. Nach Erweiterung mit L ergibt sich aus Gleichung (3-2)

$$\gamma = \alpha \cdot \frac{\kappa_{sol} \cdot L \cdot \left(\frac{\frac{\kappa_{sol} \cdot L}{K_H}}{\sqrt{k D_l} \Psi} + 1 \right)^{-1}}{\kappa_{sol} \cdot L \cdot \left(\frac{\frac{\kappa_{sol} \cdot L}{K_H}}{\sqrt{k D_l} \Psi} + 1 \right)^{-1} + \varphi_{ads}} \quad (3-4)$$

In dieser Gleichung treten Solvatationskonstante und Gleichgewichtskonstante L lediglich als Produkt $\kappa_{sol} \cdot L$ auf, so dass diese beiden unbekannten Größen durch eine ersetzt werden. Damit verbleibt als weitere zunächst unbekannte Größe die Reaktionsgeschwindigkeit der Volumenreaktion. Diese ist jedoch oftmals durch unabhängige kinetische Untersuchungen in wässrigen Lösungen (z.B. Herrmann *et al.* 2000) bekannt. Somit lässt sich die Zahl der Unbekannten der Aufnahme von Molekülen auf flüssigen Partikeln auf eine reduzieren, wodurch das Produkt aus Adsorptionsgleichgewicht und Solvation direkt bestimmt werden kann. Bei entsprechendem Datensatz kann man daraus auch eine Temperaturabhängigkeit ableiten, die analog der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach einem Exponentialansatz

$$\kappa_{sol}(T) = A_{sol} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{sol}}{R \cdot T}\right), \quad (3-5)$$

berechnet wird.

Für alle Substanzen wird für die Berechnung der Diffusionskonstanten in Wasser nach Stokes und Einstein, Gleichung (2–55), der Radius des Moleküls benötigt. Diese Molekülradien werden aus den Bindungslängen und –winkeln unter Verwendung der Angaben in Lide und Frederikse (1995) abgeschätzt. Des Weiteren wird auf die Viskositäten zurück gegriffen. Auch deren Berechnung findet sich in Abschnitt 2.4. Die temperaturabhängige Berechnung der Henry-Konstanten erfolgt gemäß (2–51), ie Angaben für $K_H(298\text{ K})$ und ΔH_H wurden nach eigener Wichtung der tabellarischen Aufführung von Sander (1999) entnommen.

Alle übrigen Parameter sind stoffspezifisch und werden für die jeweiligen Substanzen in den entsprechenden Abschnitten angegeben.

3.2 Bestimmung der Fundamentalkoeffizienten am Beispiel der Aufnahme von Ozon

Die allgemeine Vorgehensweise der Bestimmung der Fundamentalkoeffizienten aus experimentellen Daten der Aufnahmekoeffizienten wird im Folgenden am Beispiel der Aufnahme von Ozon auf Eis sowie auf wässrigen Lösungen demonstriert. Bei Ozon handelt es sich um eine relativ unreaktive und schlecht lösliche Substanz, die nicht mit dem Wasser selbst, sondern nur mit dessen Konstituenten reagiert, so dass der Formalismus nachvollziehbar ist. Darüber hinaus lässt sich der Einfluss des Aggregatzustands der Oberfläche gut erkennen.

Bei der Auswertung wird grundsätzlich so verfahren, dass zunächst die Literaturwerte von Aufnahmekoeffizienten des Gases auf den verschiedenen Substraten tabellarisch aufgeführt werden. Experimentelle Details und weitere Angaben zu den Untersuchungen finden sich dann jeweils im Anhang. Da, wie in Kapitel 2 hergeleitet, die Partikelgröße nur bei kleinen Teilchen aufgrund der Krümmung eine Rolle spielt, wird nur in diesem Fall eine Angabe zu der Partikelgröße gemacht.

Tabelle 3-2: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von O₃ auf Eis/wässrigen Lösungen

	Substrat (a [μm])	T [K]	γ_{obs}	Referenz
1	Eis	183	$< 6 \cdot 10^{-5}$	Kenner <i>et al.</i> 1993
2	Eis	195	$< 10^{-4}$	Leu <i>et al.</i> 1988a
3	Eis	197±3	$< 10^{-6}$	Dlugokencky, Ravishankara 92 [#]
4	Eis	231...238	$(1 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	Il'in <i>et al.</i> 1992
5	NaCl/Eis	220	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	De Haan und Birks 1997
6	NaCl/Eis	270	$\leq 2 \cdot 10^{-4}$	De Haan und Birks 1997
7	NaBr/Eis	220	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	De Haan und Birks 1997
8	NAT	183	$< 8 \cdot 10^{-5}$	Kenner <i>et al.</i> 1993
9	Wasser	298	$3 \cdot 10^{-6}$	Magi <i>et al.</i> 1997

10	$2,1 \cdot 10^{-5}$ M Na_2SO_3	276	$8,2 \cdot 10^{-6}$	Utter <i>et al.</i> 1992
11	$5 \cdot 10^{-5}$ M Na_2SO_3	276	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Utter <i>et al.</i> 1992
12	$2,0 \cdot 10^{-4}$ M Na_2SO_3	276	$1,1 \cdot 10^{-4}$	Utter <i>et al.</i> 1992
13	$1,3 \cdot 10^{-3}$ M Na_2SO_3	276	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Utter <i>et al.</i> 1992
14	$8,0 \cdot 10^{-3}$ M Na_2SO_3	276	$3,9 \cdot 10^{-4}$	Utter <i>et al.</i> 1992
15	$4,5 \cdot 10^{-2}$ M Na_2SO_3	276	$8,0 \cdot 10^{-4}$	Utter <i>et al.</i> 1992
16	$3,7 \cdot 10^{-2}$ M Na_2SO_3	276	$8,1 \cdot 10^{-4}$	Utter <i>et al.</i> 1992
17	$8,4 \cdot 10^{-2}$ M Na_2SO_3	276	$8,7 \cdot 10^{-4}$	Utter <i>et al.</i> 1992
18	0,18 M Na_2SO_3	276	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Utter <i>et al.</i> 1992
19	0,1 M Na_2SO_3	298	$5,3 \cdot 10^{-4}$	Tang und Lee 1987*
20	$2,0 \cdot 10^{-5}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	276	$3,7 \cdot 10^{-5}$	Utter <i>et al.</i> 1992
21	$2,0 \cdot 10^{-4}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	276	$8,8 \cdot 10^{-5}$	Utter <i>et al.</i> 1992
22	$8,0 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	276	$2,7 \cdot 10^{-4}$	Utter <i>et al.</i> 1992
23	$7,0 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	276	$3,5 \cdot 10^{-4}$	Utter <i>et al.</i> 1992
24	$2,4 \cdot 10^{-2}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	276	$4,6 \cdot 10^{-4}$	Utter <i>et al.</i> 1992
25	$1,5 \cdot 10^{-2}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	276	$4,8 \cdot 10^{-4}$	Utter <i>et al.</i> 1992
26	$4,0 \cdot 10^{-2}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	276	$6,4 \cdot 10^{-4}$	Utter <i>et al.</i> 1992
27	$8,0 \cdot 10^{-2}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	276	$7,6 \cdot 10^{-4}$	Utter <i>et al.</i> 1992
28	0,17 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	276	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Utter <i>et al.</i> 1992
29	$2,0 \cdot 10^{-2}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	293	$3,8 \cdot 10^{-4}$	Müller und Heal 2002
30	$3,1 \cdot 10^{-2}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	293	$4,2 \cdot 10^{-4}$	Müller und Heal 2002
31	$3,1 \cdot 10^{-2}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	293	$4,3 \cdot 10^{-4}$	Müller und Heal 2002
32	$3,6 \cdot 10^{-2}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	293	$4,5 \cdot 10^{-4}$	Müller und Heal 2002
33	$4,1 \cdot 10^{-2}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	293	$4,5 \cdot 10^{-4}$	Müller und Heal 2002
34	$6,0 \cdot 10^{-2}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	293	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Müller und Heal 2002
35	$7,6 \cdot 10^{-2}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	293	$5,5 \cdot 10^{-4}$	Müller und Heal 2002
36	$9,9 \cdot 10^{-2}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	293	$6,9 \cdot 10^{-4}$	Müller und Heal 2002
37	$2,0 \cdot 10^{-1}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	293	$9,7 \cdot 10^{-4}$	Müller und Heal 2002
38	$9,6 \cdot 10^{-5}$ M SnCl_2	276	$1,9 \cdot 10^{-5}$	Utter <i>et al.</i> 1992
39	$2,5 \cdot 10^{-4}$ M SnCl_2	276	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Utter <i>et al.</i> 1992
40	$1,8 \cdot 10^{-3}$ M SnCl_2	276	$1,7 \cdot 10^{-4}$	Utter <i>et al.</i> 1992
41	$3,8 \cdot 10^{-3}$ M SnCl_2	276	$2,3 \cdot 10^{-4}$	Utter <i>et al.</i> 1992
42	$7,4 \cdot 10^{-3}$ M SnCl_2	276	$3,5 \cdot 10^{-4}$	Utter <i>et al.</i> 1992

43	$1,4 \cdot 10^{-2}$ M SnCl ₂	276	$5,8 \cdot 10^{-4}$	Utter <i>et al.</i> 1992
44	$3,7 \cdot 10^{-2}$ M SnCl ₂	276	$1,6 \cdot 10^{-3}$	Utter <i>et al.</i> 1992
45	$4,0 \cdot 10^{-2}$ M SnCl ₂	276	$2,1 \cdot 10^{-3}$	Utter <i>et al.</i> 1992
46	$1,2 \cdot 10^{-1}$ M SnCl ₂	276	$8,1 \cdot 10^{-3}$	Utter <i>et al.</i> 1992
47	$1,9 \cdot 10^{-1}$ M SnCl ₂	276	$2,2 \cdot 10^{-2}$	Utter <i>et al.</i> 1992
48	0,64 M SnCl ₂	276	$3,4 \cdot 10^{-2}$	Utter <i>et al.</i> 1992
49	NaBr-Lösung (I)	270	$\leq 2 \cdot 10^{-4}$	De Haan und Birks 1997
50	0,5 M NaI	277	$6,2 \cdot 10^{-3}$	Hu <i>et al.</i> 1995
51	0,9 M NaI	277	$9,1 \cdot 10^{-3}$	Hu <i>et al.</i> 1995
52	2,0 M NaI	277	$1,2 \cdot 10^{-2}$	Hu <i>et al.</i> 1995
53	3 M NaI	277	$1,6 \cdot 10^{-2}$	Hu <i>et al.</i> 1995
54	0,5 M NaI	276	$(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	Magi <i>et al.</i> 1997
55	1,0 M NaI	276	$(4,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	Magi <i>et al.</i> 1997
56	2,0 M NaI	276	$(5,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	Magi <i>et al.</i> 1997
57	3 M NaI	276	$(6,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	Magi <i>et al.</i> 1997
58	0,5 M NaI	282	$(3,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	Magi <i>et al.</i> 1997
59	1,0 M NaI	282	$(5,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	Magi <i>et al.</i> 1997
60	2,0 M NaI	282	$(7,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	Magi <i>et al.</i> 1997
61	3 M NaI	282	$(11,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	Magi <i>et al.</i> 1997
62	0,5 M NaI	288	$(3,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	Magi <i>et al.</i> 1997
63	1,0 M NaI	288	$(6,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$	Magi <i>et al.</i> 1997
64	2,0 M NaI	288	$(8,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	Magi <i>et al.</i> 1997
65	3 M NaI	288	$(13,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	Magi <i>et al.</i> 1997
66	0,5 M NaI	293	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	Magi <i>et al.</i> 1997
67	1,0 M NaI	293	$(8,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$	Magi <i>et al.</i> 1997
68	2,0 M NaI	293	$(9,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$	Magi <i>et al.</i> 1997
69	3 M NaI	293	$(13,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	Magi <i>et al.</i> 1997
70	0,02 M NaI-Lösung	293	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Schütze und Herrmann 2002
71	4 M NaI-Lösung	293	$1,5 \cdot 10^{-2}$	Schütze und Herrmann 2002
72	4...5 M NaCl, (0,5...2,5)	298	$< 10^{-4}$	Abbatt und Waschewsky 1998

zitiert in Kenner *et al.* 1993, * zitiert in Utter *et al.* 1992

Die physikalisch-chemischen Grunddaten, die für die Auswertung der Wechselwirkung von Ozon mit kondensierten Oberflächen benötigt werden, sind in Tabelle 3-3 aufgeführt. Dieser Grunddatensatz wird als Ausgangspunkt für die nachfolgenden Anpassungen an die

Experimente verwendet, wobei die Angaben über den Molekylradius und über das Molekulargewicht der Berechnung der mittleren Molekülgeschwindigkeit in der Gasphase und der Diffusionskonstanten dienen.

Tabelle 3-3: Physikalisch-chemischer Grunddatensatz für Ozon

	Substrat	Wert	Referenz
r [nm]		0,11	
M [g mol ⁻¹]		48	
K_H (298 K) [M atm ⁻¹] / $\Delta H_H/R$ [K]	Wasser	$1,1 \cdot 10^{-2}$ / 2300	Chameides 1984
k'' (298 K) [M ⁻¹ s ⁻¹]	SO ₃ ²⁻	$4,5 \cdot 10^8$	Hoffmann <i>et al.</i> 1986*

*zitiert in Utter *et al.* 1992

3.2.1 Die Aufnahme von Ozon auf Eisoberflächen

Auf festen Oberflächen werden, wie in den Vorbemerkungen in Abschnitt 3.1 dargestellt, alle Volumenprozesse ausgeschaltet, da die Wanderung ins Partikel vernachlässigt werden kann. So wird der Henry-Koeffizient $K_H \approx 0$ M atm⁻¹ und auch die Solvatationskonstante $\kappa_{\text{sol}} = 0$ s⁻¹ gesetzt. Damit bleibt als anzupassender Parameter nur die Reaktionskonstante auf der Oberfläche, κ_{srX} .

Die in den Ergebnistabellen (hier Tabelle 3-4) aufgeführten Werte für die Fundamentalkoeffizienten wurden im „trial and error“-Verfahren schrittweise an die Messwerte angepasst. Trägt man die erhaltenen Werte in einer Grafik auf, lässt sich die Übereinstimmung für jeden Wert direkt ansehen, wie in Abbildung 3-1 dargestellt.

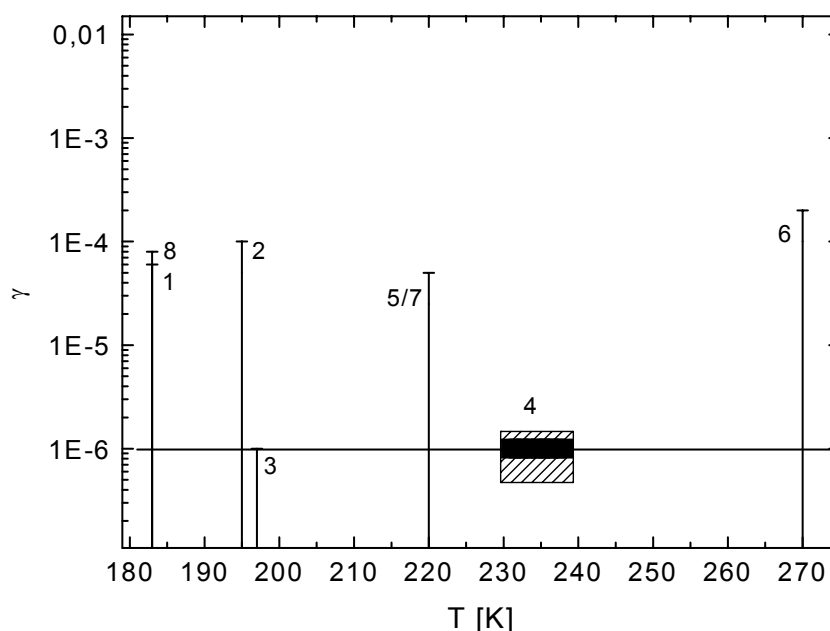


Abbildung 3-1: Experimentelle und durch Simulation angepasste Aufnahmekoeffizienten von Ozon auf Eisoberflächen. Die Zahlen beziehen sich auf die Werte in Tabelle 3-2 mit den Experimenten 1-4 auf reinem Eis, 8 auf NAT und 5-7 auf mit HX dotiertem Eis. Die durchgezogene Linie veranschaulicht die angepassten Werte auf reinem Eis.

Die konkreten Messpunkte sind hierbei mit Kästchen versehen. Sofern in der Literatur nur Grenzwerte angegeben wurden, sind sie lediglich durch einen Balken markiert. Die Literaturwerte sind teilweise auf reinem Eis (Untersuchungen 1-4) und teils auf dotiertem Eis (5-7) bzw. NAT (8) erhalten worden. Eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Parametrisierung auf reinem Eis wurde bei Verwendung einer Prozesskonstanten $\kappa_{\text{srx}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ erhalten.

Bei den Messungen auf dotiertem Eis wurden nur Obergrenzen angegeben. Das bedeutet für die Parametrisierung, dass ebenfalls nur Obergrenzen angegeben werden können: Die Oberflächenreaktionskonstante muss um einen Faktor 10 erhöht werden, um die Obergrenzen der Messwerte zu erfassen. Auf dotierten Oberflächen gilt somit $\kappa_{\text{srx}} < 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, die Größe ist aber von Art und Menge der Dotierung abhängig.

Anhand der Simulation kann keine Aussage über eventuelle Temperaturabhängigkeiten der Aufnahme von Ozon auf Eis getroffen werden.

Aus der Literatur (z.B. Jayne *et al.* 1990, Gotthold und Sitz 1998) ist jedoch bekannt, dass die Aufnahme in vielen Experimenten und für viele Substanzen mit zunehmender Temperatur sinkt. Dies ist auf die Temperaturabhängigkeit des Quotienten φ_{ads}/L aufgrund verstärkter Desorption zurückzuführen. Der für Ozon vorliegende experimentelle Datensatz ist jedoch nicht ausreichend, um eine Differenzierung der Angaben zu Oberflächenreaktion und Adsorptionsgleichgewicht mit Hilfe einer Variation der Dotierung zu machen.

Somit erhält man unter Verwendung der Überlegungen aus Tabelle 3-1 die folgende Tabelle zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von Ozon auf Eis.

Tabelle 3-4: Empfohlene physikalisch-chemische Grunddaten zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von O_3 auf reinen Eisoberflächen

	Wert
α	1
$K_{\text{H}} [\text{M atm}^{-1}]$	≈ 0
$\kappa_{\text{sol}} \cdot L [\text{m s}^{-1}]$	0
$k' [\text{s}^{-1}]$	≈ 0
$\kappa_{\text{srx}} [\text{s}^{-1}]$	$8 \cdot 10^{-5}$

3.2.2 Die Aufnahme von Ozon auf wässrigen Lösungen

Betrachtet man die experimentellen Daten zur Aufnahme von Ozon auf wässrigen Lösungen, so zeigt sich eine breite Streuung der Literaturwerte aufgrund der unterschiedlichen experimentellen Bedingungen, wie in Abbildung 3-2 dargestellt. Der einzige experimentelle Wert eines Aufnahmekoeffizienten von Ozon auf reinem Wasser (Magi *et al.* 1997) ist durch das ausgefüllte Quadrat hervorgehoben, die restlichen Lösungen sind entsprechend ihrer Ionen unterschieden.

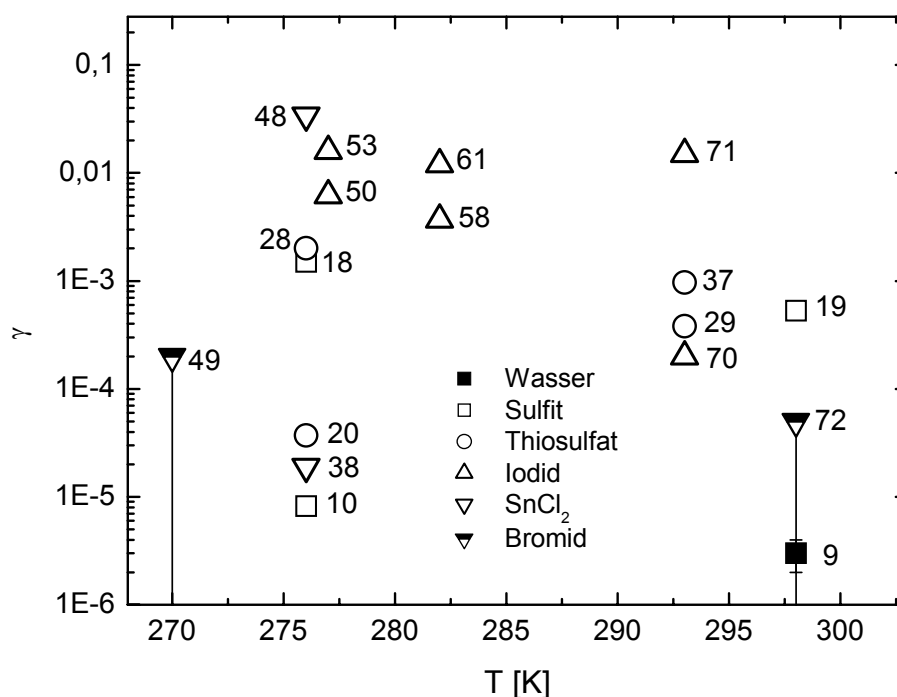


Abbildung 3-2: Aufnahmekoeffizienten von Ozon auf wässrigen Lösungen für verschiedene Bestandteile und Temperaturen. Die Messung auf reinem Wasser ist hervorgehoben. Die anderen Symbole entsprechen den Ionen der Lösung mit Konzentrationen von 10^{-5} ...5 M (vgl. Tabelle 3-2). Der Übersichtlichkeit halber wurden im Rahmen einer Messreihe nur Punkte für die größten und kleinsten Konzentrationen angegeben. Die Zahlen beziehen sich auf Tabelle 3-2.

Es gibt zwei Möglichkeiten der Auswertung, je nachdem, welche Parameter bekannt sind und verwendet werden können. Zunächst soll exemplarisch die Bestimmung der Solvationskonstanten unter Verwendung der bekannten Geschwindigkeitskonstanten für die Volumenreaktion erfolgen. Im Anschluss wird die allgemeine Vorgehensweise dargestellt.

(a) Auswertung mit bekannten Flüssigphasenprozessen

Sofern die Geschwindigkeitskonstanten der Volumenreaktion bekannt sind, reduziert sich die Ermittlung der Parameter, wie in Abschnitt 3.1 gezeigt, auf das Produkt $\kappa_{\text{sol}} \cdot L$. Diese Bestimmung kann somit auch direkt auf ihre Sensitivität überprüft werden.

Die Reaktion in der flüssigen Phase wird gemäß $\text{O}_3 + \text{Y} \rightarrow \text{Produkte}$ als Reaktion erster Ordnung formuliert. Welcher Art die Produkte sind, ist für die hier vollzogene Auswertung nicht wichtig, da nur die Geschwindigkeit des Abbaus des jeweilig betrachteten Gasmoleküls und nicht das chemische Schicksal der Substanz in der Lösung betrachtet wird.

Die aus der Literatur bekannten Geschwindigkeitskonstanten für die Volumenreaktion von Ozon mit den verwendeten Lösungen sind in Tabelle 3-5 aufgeführt.

Tabelle 3-5: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von O_3 mit verschiedenen Anionen

Reaktionspartner	T [K]	k'' [$M^{-1} s^{-1}$]	Referenz
SO_3^{2-}	276	$4,5 \cdot 10^8$	Hoffmann <i>et al.</i> 1986*
$S_2O_3^{2-}$	276	$2,2 \cdot 10^8$	Utter <i>et al.</i> 1992
$S_2O_3^{2-}$	293	$3,7 \cdot 10^8$	Müller und Heal 2002
I^-	275	$3,2 \cdot 10^8$	Magi <i>et al.</i> 1997
I^-	293	$2,4 \cdot 10^9$	Magi <i>et al.</i> 1997
Cl_2^{2-}	276	$8 \cdot 10^{-5}$	Utter <i>et al.</i> 1992

zitiert in Utter *et al.* 1992

Um Werte für das Produkt der Solvations- und Adsorptionsgleichgewichtskonstanten, $\kappa_{sol} \cdot L$, zu erhalten, werden die Geschwindigkeitskonstanten in Gleichung (3-4) eingesetzt und mittels des „trial and error“-Verfahrens Werte angepasst, die für alle Lösungen unabhängig von der Konzentration gelten.

Ein gut dokumentierter Datensatz liegt bei Utter *et al.* (1992) vor, so dass an dieser Stelle exemplarisch deren Untersuchungen betrachtet werden. Die gemessenen γ -Werte sind in Abhängigkeit von der effektiven Geschwindigkeitskonstante k' gemeinsam mit den angepassten Werten in Abbildung 3-3 dargestellt. Wie zu erkennen ist, wird die Übereinstimmung zwischen experimentellen und angepassten Werten mit zunehmender Konzentration immer besser, unabhängig von der gewählten Substanz. Somit erhält man als Ergebnis für die Daten bei $T = 276$ K einen Wert für $\kappa_{sol} \cdot L = 0,7 \text{ m s}^{-1}$.

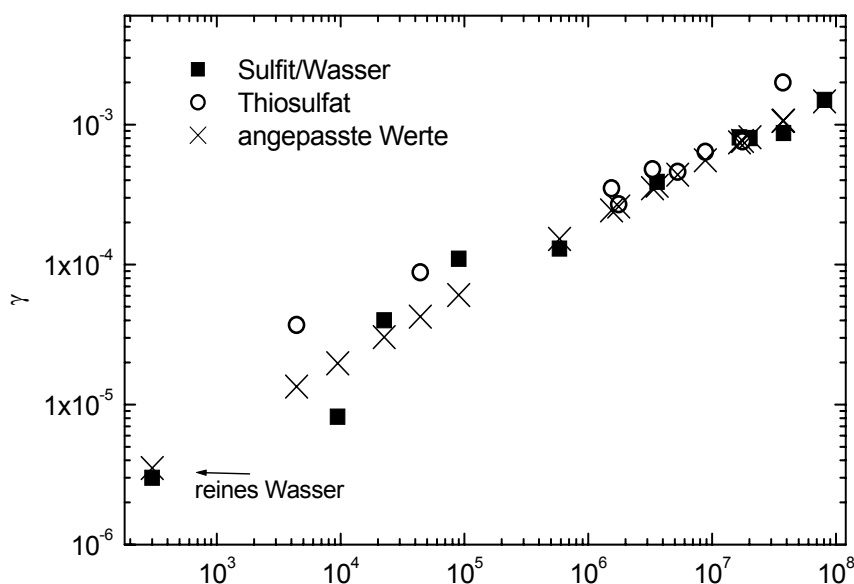


Abbildung 3-3: Experimentelle und durch Simulation angepasste Aufnahmekoeffizienten von Ozon auf Sulfite- und Thiosulfatlösungen sowie auf reinem Wasser. Messwerte nach Utter *et al.* (1992), $T = 276$ K, $\kappa_{sol} \cdot L = 0,7 \text{ m s}^{-1}$.

Da die Solvationskonstante selbst experimentell nicht zugänglich ist, soll an dieser Stelle auch untersucht werden, wie sensitiv der Aufnahmekoeffizient auf die Größe $\kappa_{sol} \cdot L$ ist. Hierzu wurde das Produkt vom erhaltenen Wert $\kappa_{sol} \cdot L = 0,7 \text{ m s}^{-1}$ um jeweils eine Größen-

ordnung nach oben und unten variiert und die relative Abweichung zum jeweils angepassten Wert in Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit in Abbildung 3-4 dargestellt. Als Bezug dient wiederum die Aufnahme von Ozon auf den Lösungen aus Abbildung 3-3.

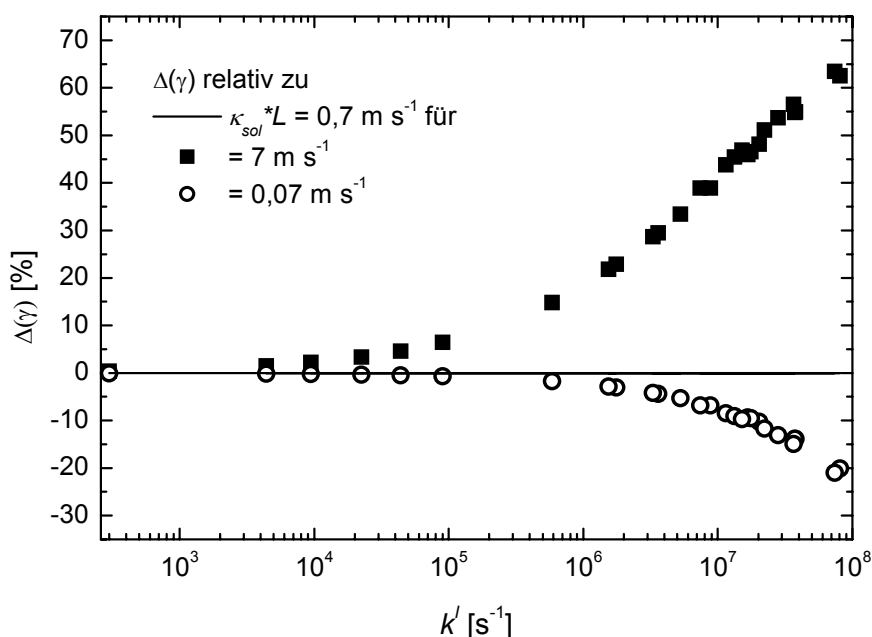


Abbildung 3-4: Prozentuale Änderung von γ bei Variation des Produkts $\kappa_{sol} \cdot L$ um den Faktor 10 bzw. 0,1. Beispiel: Messungen der Aufnahme von O_3 auf SO_3^{2-} - und $S_2O_3^{2-}$, Utter *et al.* (1992), $T = 276$ K.

Es zeigt sich, dass die Sensitivität mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit besser wird und grundsätzlich bei höheren Solvatationsgeschwindigkeiten größer ist. Da die Solvation nur vom Lösungsmittel und nicht von den Lösungsbestandteilen abhängt, müssen sich alle Messwerte durch die gleiche Konstante parametrisieren lassen, so dass die hohe Sensitivität der großen Werte für alle Messungen gilt. Es folgt aber auch, dass bei niedrigen Reaktivitäten die Solvatationsgeschwindigkeit praktisch nicht bestimmbar ist.

(b) Allgemeine Auswertung

Ausgehend von den physikalisch-chemischen Grunddaten und den Überlegungen aus Abschnitt 3-1 werden die restlichen Parameter angepasst, bis die experimentellen Ergebnisse in möglichst guter Übereinstimmung simuliert werden können. Sofern eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Parametrisierung nicht erzielt werden kann, wird im folgenden Textteil auf die Besonderheiten der Messung eingegangen und die Abweichung ggf. erklärt.

Eine wichtige Rolle bei der Aufnahme von Ozon in wässrigen Tröpfchen spielt die chemische Reaktion im Tropfen, da die reine physikalische Aufnahme so gering ist, dass sie mit vielen Apparaturen nicht gemessen werden kann. So erhielten beispielsweise Magi *et al.* (1997) in Vorberechnungen unter ihren Versuchsbedingungen in der Tropfenstrahlapparatur einen Wert von $\gamma = 3 \cdot 10^{-6}$ für die Aufnahme von Ozon in reinem Wasser. Ein Zusatz reaktiver Substanzen vergrößert den Aufnahmekoeffizienten.

Die Literaturwerte in Abbildung 3-5 sind in zwei Gruppen eingeteilt. Abbildung 3-5a zeigt den Aufnahmekoeffizienten für wässrige Natriumsulfit (Na_2SO_3)- bzw. Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)-Lösungen, Abbildung 3-5b die Werte für Halogenid-Lösungen. Die Zahlen beziehen sich wiederum auf Tabelle 3-2. Durch diese Aufteilung wird erkennbar, dass die Konzentration der Lösung eine entscheidende Rolle spielt.

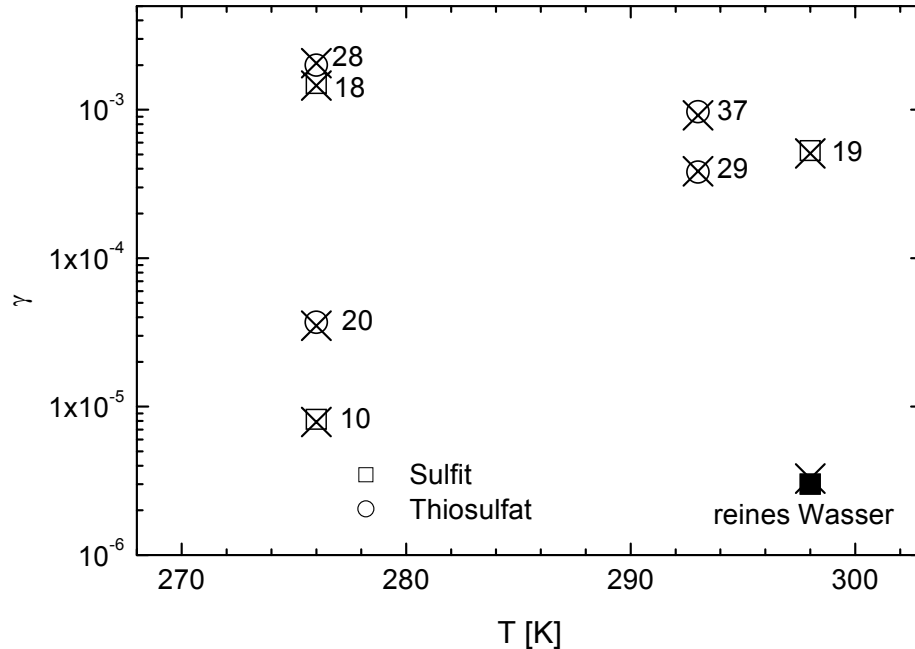


Abbildung 3-5a: Berechnete (X) und gemessene (\square , \circ) Aufnahmekoeffizienten für O_3 auf wässrigen $\text{Na}_2\text{S}_{(2)}\text{O}_3$ -Lösungen. Die Konzentrationen variieren von $c = 2 \cdot 10^{-5} \dots 0,2$ M.

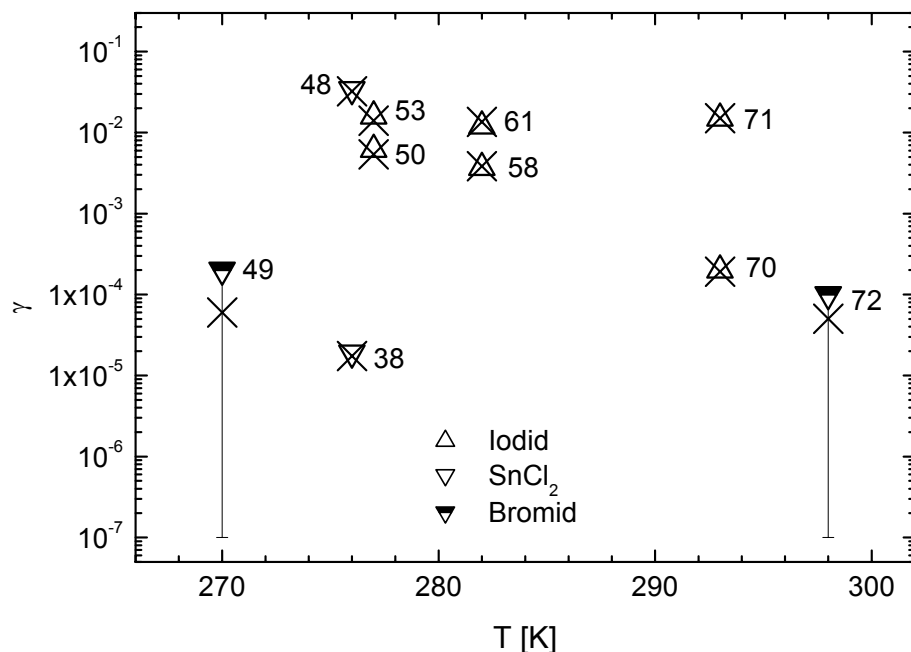


Abbildung 3-5b: Berechnete (X) und gemessene (\triangle , ∇) Aufnahmekoeffizienten für O_3 auf wässrigen Halogenid-Lösungen. Die Konzentrationen variieren von $c = 10^{-4} \dots 5$ M.

Für die Auswertung wird folgendermaßen vorgegangen:

Zunächst wird $\kappa_{\text{sol}} \cdot L$ abgeschätzt. Für verdünnte wässrige Lösungen ist dieses Produkt lediglich von dem aufzunehmenden Gas abhängig und damit in allen hier betrachteten

Fällen gleich. Danach werden die Geschwindigkeitskonstanten der Volumenreaktion bestimmt. Hierbei treten zunächst Unstimmigkeiten auf, z.B. eine nicht lineare Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung und / oder unterschiedliche Werte der Extrapolation auf reines Wasser. Durch Variation von $\kappa_{sol} \cdot L$ werden diese Unstimmigkeiten dann beseitigt, so dass der endgültige Wert der Volumenreaktion bestimmt werden kann.

Die Aufnahme auf reinem Wasser sowie auf Sulfit- bzw. Thiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_{(2)}\text{O}_3$ -) Lösungen werden mit einer zunächst temperaturunabhängigen Reaktionskonstanten parametrisiert. Hierbei nehmen die Aufnahmekoeffizienten mit zunehmender Temperatur leicht ab, was auf die Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten zurückzuführen ist.

Die Stärke der Temperaturabhängigkeit ergibt sich in zwei Schritten: Zuerst werden die experimentellen Daten einzeln durch eine temperaturunabhängige Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung angepasst und durch Division durch die jeweilige Konzentration die Konstante zweiter Ordnung ermittelt. Die verbleibenden Unterschiede werden danach auf die Temperaturabhängigkeit zurückgeführt. Die angegebene Temperaturabhängigkeit des Produkts $\kappa_{sol} \cdot L$ erhält man dabei aus den für die Temperaturen $T = 276...298$ K einzeln ermittelten Werten $\kappa_{sol} \cdot L = 0,69...0,46 \text{ m s}^{-1}$.

Für atmosphärisch relevante Konzentrationen ist eine Übereinstimmung zwischen Parametrisierung durch Anpassung der Volumenreaktion und Experiment gut zu erzielen. Für sehr hohe Konzentrationen von einigen mol L^{-1} jedoch ist die Annahme, dass die Solvation als erster Oberflächenprozess nur durch die Lösemittelmoleküle bestimmt wird, nicht mehr zutreffend, und es müssen Oberflächenreaktionen auch mit dem gelösten Salz stattfinden. Dies wird auch durch die Experimente bestätigt, da sich die Aufnahmekoeffizienten unter Verwendung lediglich der Solvation und Volumenreaktion rechnerisch nicht mehr herleiten lassen, selbst wenn für letztere eine diffusionslimitierte Geschwindigkeitskonstante angenommen wird. Im konkreten Fall hier gilt für hohe Konzentrationen an Iodid bzw. bei den besonders reaktiven Zinnchlorid-Lösungen, dass ein Anteil der Reaktionen direkt an der Oberfläche stattfindet. Dies ist durch die Prozesskonstante κ_{SRX} berücksichtigt, die mit der Konzentration zunimmt, da das Angebot an Reaktionspartnern an der Oberfläche zunimmt. Die Konstante beträgt für NaI $\kappa_{\text{SRX}} \sim 0,3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot c_{\text{NaI}}$ (im betrachteten Bereich $c_{\text{NaI}} = 0,5...4 \text{ M}$) und liegt für Zinnchlorid höher: $\kappa_{\text{SRX}} \sim 3,5 \text{ s}^{-1}$. Eine Konzentrationsabhängigkeit konnte im Falle von Zinnchlorid nicht verifiziert werden, da die zugrunde liegende Studie (Utter *et al.* 1992) nur eine einzige Konzentration enthielt, bei der der Oberflächenmechanismus eine Rolle spielt.

Bei allen o.g. Messungen kann α nicht direkt erhalten werden, da sein Einfluss zu gering ist. In der Literatur (Hu *et al.* 1995, Magi *et al.* 1997) wurden jedoch Grenzen angegeben, die jeweils im Bereich $\alpha \geq 0,1$ liegen.

Es lassen sich somit die in Tabelle 3-6 aufgeführten Fundamentalkoeffizienten erhalten.

Tabelle 3-6: Empfohlene Parameter zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von O_3 auf Wasser und wässrigen Lösungen

	Wert (reines Wasser)	Wert (wässrige Lösungen)
α	0,1	0,1
$K_H(298\text{ K}) [\text{M atm}^{-1}] / \Delta H_H/R [\text{K}]$	$1,2 \cdot 10^{-2} / 2700$	$1,2 \cdot 10^{-2} / 2700$
$A_{\text{sol}} \cdot L [\text{m s}^{-1}] / \Delta H_{\text{sol}}/R [\text{K}]^*$	$3 \cdot 10^{-3} / -1500$	$3 \cdot 10^{-3} / -1500$
$k^I [\text{s}^{-1}]$	$< 3 \cdot 10^2$	siehe Text
$\kappa_{\text{srx}} [\text{s}^{-1}]$	≈ 0	konzentrationsabhängig

* unter der Annahme einer temperaturunabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit in Lösung

3.3 Anwendungsbeispiel für eine weitere Verwendung der ermittelten Daten

An dieser Stelle soll exemplarisch gezeigt werden, inwieweit sich eine physikalisch-chemische Größe wie die Geschwindigkeitskonstante aus den Experimenten zum Aufnahmekoeffizienten herleiten lässt und dass die hier vorgenommene Anpassung ausreichend genau ist.

In Abbildung 3-5a wurde bereits gezeigt, dass die Aufnahmekoeffizienten über die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration abhängen. Unter Einbeziehung der Annahmen über die Prozesskonstanten werden im nachfolgenden die Experimente von Utter *et al.* (1992) eingehender analysiert, die die Aufnahme von Ozon auf unterschiedlich konzentrierten Natriumsulfit-Lösungen bei $T = 276\text{ K}$ untersuchten. Die Abhängigkeit des Aufnahmekoeffizienten von der Konzentration ist in Abbildung 3-6 dargestellt. Gemäß Gleichung (3-4) ist $\gamma \sim (k^I)^{0,5}$ und damit proportional zu $c^{0,5}$.

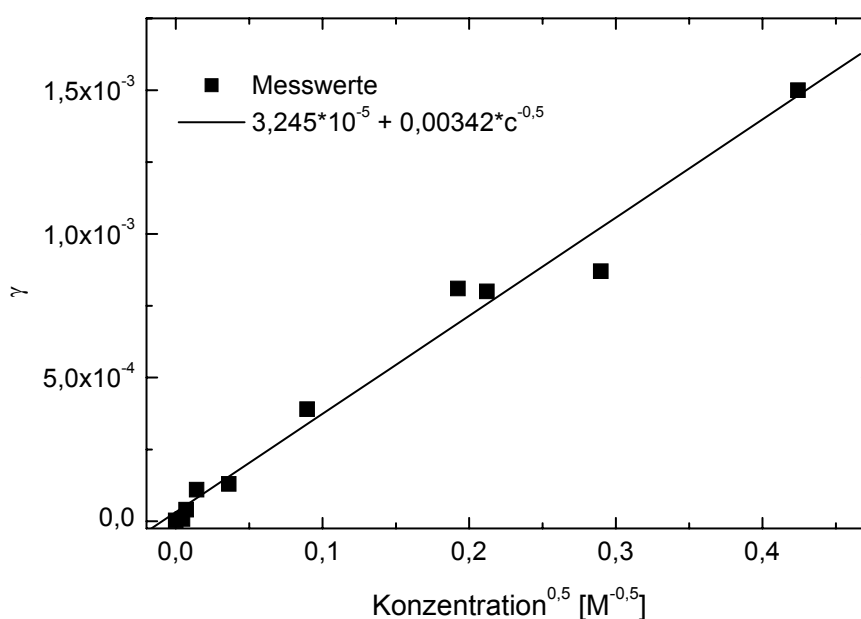


Abbildung 3-6: Abhängigkeit des Aufnahmekoeffizienten von Ozon auf Sulfitlösungen von deren Konzentration.

Der Aufnahmekoeffizient nimmt mit steigender Konzentration der Lösung zu. Die Reaktion in flüssiger Phase ist also bestimmend für die Aufnahme von Ozon auf wässrigen Lösungen. In einem nächsten Schritt wurden die mit dem „trial and error“-Verfahren bestimmten Geschwindigkeitskonstanten durch die Konzentration an Natriumsulfit dividiert und damit eine konzentrationsunabhängige Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-7 zusammengestellt.

Tabelle 3-7: Durch Simulation hergeleitete Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion Ozon + SO_3^{2-} bei $T = 276 \text{ K}$ unter Annahme von $\kappa_{\text{sol}} \cdot L = 0,7 \text{ m s}^{-1}$

γ (beobachtet)	k' [s^{-1}] (hergeleitet)	Na_2SO_3 [mol L^{-1}]	k'' [$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$] (hergeleitet)
$8,2 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^7$
$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^8$
$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^9$
$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^8$
$3,9 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^6$	$8 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^8$
$8,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^7$	0,045	$4,4 \cdot 10^8$
$8,1 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^7$	0,037	$5,4 \cdot 10^8$
$8,7 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^7$	0,084	$3,0 \cdot 10^8$
$1,5 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^7$	0,18	$5,0 \cdot 10^8$

Eine grafische Auftragung erfolgt in Abbildung 3-7. Bei geringer Konzentration ist die Schwankungsbreite naturgemäß groß. Dennoch lässt sich aus den Daten eine von der Konzentration unabhängige Geschwindigkeitskonstante von $k'' = 5 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ erhalten. Bei Hoffmann *et al.* (1984) findet sich ein direkt bestimmter Wert für diese Größe von $k'' = (4,5 \pm 1,8) \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, was eine Bestätigung sowohl der Auswertemethode als auch der Annahmen darstellt.

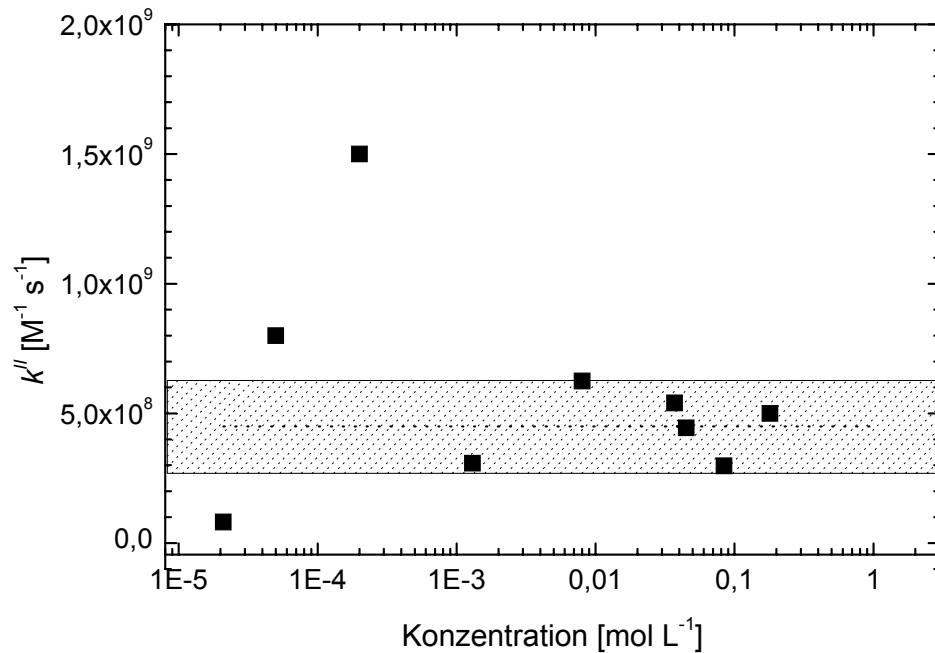


Abbildung 3-7: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten k'' ($\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$) in Abhängigkeit von der Konzentration der untersuchten Sulfitlösungen. Die gestrichelte Gerade entspricht dem Literaturwert (Hoffmann *et al.* 1984) und seiner Fehlergrenze.

Für die Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten von Ozon auf Wasser finden sich keine direkten Messungen. Magi *et al.* (1997) errechneten jedoch, dass $\gamma = 3 \cdot 10^{-6}$ beträgt. Setzt man diesen Wert ein, erhält man nach dem oben genannten Verfahren eine Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung von $k' = 300 \text{ s}^{-1}$. Nehmen wir Verunreinigungen an Natriumsulfit in Wasser an und verwenden das erhaltene $k'' = 5 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, so ergibt sich daraus eine Sulfitkonzentration von $6 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, um die Aufnahme zu parametrisieren. Da Magi *et al.* kein hochreines Wasser verwendeten, sind solche Verunreinigungen durchaus möglich und somit schwer von der Reaktion mit reinem Wasser zu unterscheiden.

4 Ergebnisse und Diskussion: Substratspezifische Aufnahme von Gasmolekülen

Im vorliegenden Kapitel werden die Ergebnisse der für die Aufnahme relevanten Parameter, die entsprechend der in Abschnitt 3.2 erläuterten Vorgehensweise hergeleitet wurden, dargestellt. Die experimentellen Bedingungen der Studien, die zur Ermittlung dieser Werte herangezogen wurden, sind im Anhang genauer beschrieben.

Die Anordnung erfolgt nach Substanzen und darunter nach Substraten sortiert. Nach der Auflistung der verwendeten Studien erfolgt eine grafische Gegenüberstellung von gemessenen und modellierten Aufnahmekoeffizienten, an die sich eine Diskussion der hier erhaltenen Ergebnisse anschließt. Die mittels Parametrisierung erhaltenen Fundamentalkoeffizienten sind abschließend in Ergebnistabellen aufgeführt. Dabei tritt auch der Fall auf, dass nicht jeder Parameter relevant für das Ergebnis ist.

In den meisten Untersuchungen war die Grenzfläche zwischen Partikel und Gas eben oder es wurden große Partikel verwendet. Falls jedoch an kleinen Einzelpartikeln gemessen wurde, ist der Teilchenradius a angegeben.

Die Abkürzungen NAD, NAT und SAT stehen für die in der Atmosphäre vorkommenden festen Feststoffe Salpetersäure-Dihydrat (Nitric Acid Dihydrate, $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Salpetersäure-Trihydrat (Nitric Acid Trihydrate, $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) sowie Schwefelsäure-Tetrahydrat (Sulfuric Acid Tetrahydrate, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

4.1 Grundsätzliche Überlegungen zur Auswahl

Aus den vorliegenden Untersuchungen wurden nur die Substanzen und Substrate ausgewählt, die eine Parametrisierung ermöglichen. Dies schließt zum einen Substanzen oder Substrate aus, die einen zu unsicheren oder zu geringen Datensatz beinhalten. Zum anderen sind dies feste, poröse Stoffe.

Die Aufnahme von Gasen auf festen Stoffen mit unregelmäßiger Oberfläche ist ein komplexes Problem. Größen, die hierbei eingehen, sind beispielsweise die innere Oberfläche, die Porosität oder die Schichtdicke. Es ist wahrscheinlich, dass hierfür ein analoger Formalismus erstellt werden kann. So kennt man z.B. aus dem Bereich der Technischen Chemie den Begriff des Thiele-Moduls (z.B. Coulson und Richardson 1971), der ähnlich wie der diffusio-reaktive Parameter q das Verhältnis von Diffusion und Reaktion in porösen Körpern beschreibt. Ebenso gibt es Theorien (z.B. Keyser *et al.* 1993), die neben der Porosität eines Stoffes auch eine innere Verwindung, die sogenannte Tortuosität, berücksichtigen. Allerdings muss für diesen Fall wieder mit Einschränkungen und Annahmen gearbeitet werden, so dass die Verallgemeinerung und Nutzung lediglich grundlegender Prozesse, die dieser Arbeit zu Grunde liegt, (noch) nicht angewendet werden kann. Insofern wird auf eine Parametrisierung solcher Daten nicht durchgeführt.

Darüber hinaus gibt es zwei weitere grundverschiedene Einschränkungen:

(i) Die Ergebnisse von Messungen auf festen Oberflächen sind oftmals stark abhängig von der Art der Erzeugung, so dass die Ergebnisse untereinander nicht verglichen werden können. Weiter oben wurden als Parameter schon die Zusammensetzung, die Größe oder auch die Porosität genannt. Erst wenn es einheitliche Standards gibt, können solche

Messungen mit Formalismen wie dem in dieser Arbeit erhaltenen und verwendeten systematisiert werden.

(ii) Für die Definition des Aufnahmekoeffizienten ist wichtig, auf welche Oberfläche sich der Wert bezieht. Manche Experimentatoren geben ihre Ergebnisse in Bezug auf die geometrische Oberfläche an, andere beziehen den Aufnahmekoeffizienten auf die BET-Oberfläche, wieder andere berücksichtigen die Morphologie der Probe. Letztere Verfahren entsprechen jedoch nicht der Definition von γ nach Gleichung (2–1). Der dort angegebene Aufnahmekoeffizient ist definiert durch die Anzahl der Stöße von Gasmolekülen mit den Partikeln. Damit muss in der Definition von γ die geometrische Oberfläche eingesetzt werden. Eine eindeutige Definition der Oberfläche hat man bei der flüssigen Phase und auch bei der Mehrzahl der Experimente mit Eisoberflächen. Daher werden in dieser Arbeit nur diese Untersuchungen betrachtet und analysiert. Grundsätzlich jedoch wäre auch eine Analyse der Experimente mit festen Oberflächen möglich, wenn die gleiche Definition von γ benutzt wird.

4.2 NO₂

Die Aufnahme von NO₂ wurde auf verschiedenen Substraten untersucht. Die erhaltenen Aufnahmekoeffizienten sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst und in Abbildung 4-1 grafisch dargestellt. Die genaueren Beschreibungen der jeweiligen Experimente finden sich im Anhang in Kapitel 7.2.

Tabelle 4-1: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von NO₂ auf verschiedenen Oberflächen. Experimentelle Details finden sich im Anhang in Kapitel 7.2.

Substrat	T [K]	γ_{obs}	Referenz
Eis	193...243	$\leq 5,0 \cdot 10^{-5}$	Saastad <i>et al.</i> 1993
Eis	195	$< 10^{-4}$	Leu 1988
Hydrochinon-Lösung	273	$(6,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$	Lee und Tang 1988
Wasser (entionisiert)	273	10^{-7}	Lee und Tang 1988
Wasser	278	$\geq 2 \cdot 10^{-4}$	Mertes und Wahner 1995
H ₂ O ₂ -Lösung	298	$(1,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$	Ponche <i>et al.</i> 1993
Wasser	298	10^{-6}	Kleffmann <i>et al.</i> 1998
Wasser (entionisiert)	298	$8,7 \cdot 10^{-5}$	Msibi <i>et al.</i> 1993
Wasser + Ascorbat	298	$4,2 \cdot 10^{-4}$	Msibi <i>et al.</i> 1993
(NH ₄) ₂ SO ₄ -Aerosole	279	$(6 \pm 4) \cdot 10^{-4}$	Harrison und Collins 1998

Abbildung 4-1 erhält auch die Ergebnisse der hier durchgeführten Parametrisierungen.

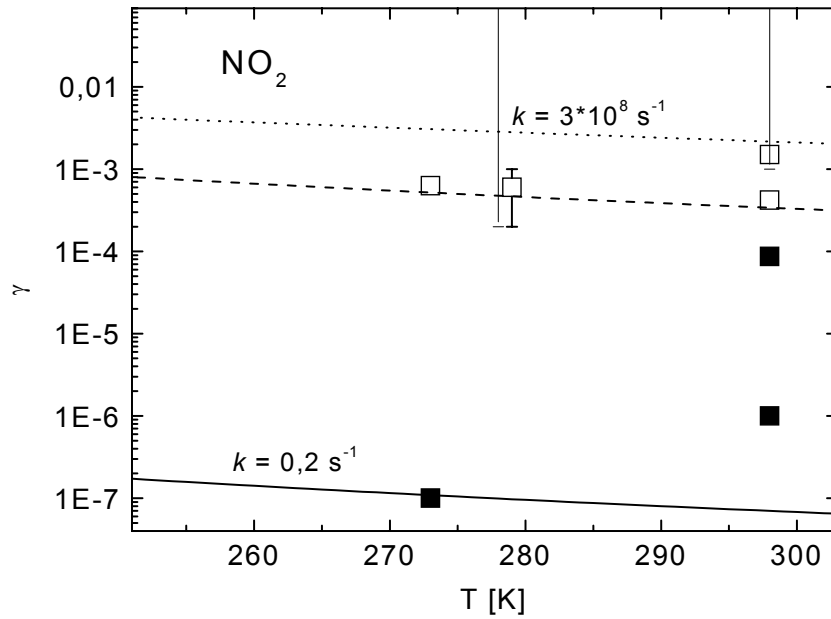


Abbildung 4-1: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für NO₂ auf Wasser (■) bzw. wässrigen Lösungen (□).

Der Haftkoeffizient auf Eis ist nicht eindeutig festzulegen, da er ab einer Untergrenze von $\alpha \geq 10^{-2}$ nicht mehr sensitiv auf den Aufnahmekoeffizienten Einfluss nimmt. Da sich jedoch die Aufnahme von NO₂ auf Eis nicht prinzipiell von der anderer Substanzen auf Eis unterscheiden sollte, ist die Annahme $\alpha = 1$ zu rechtfertigen. In der Literatur finden sich Grenzwerte von $\alpha \geq 2 \cdot 10^{-4}$ (Mertes und Wahner 1995) bzw. $\alpha \geq 10^{-3}$ (Mirabel *et al.* 1996), was mit dem hier erstellten Datensatz übereinstimmt. Da bei allen Untersuchungen lediglich Obergrenzen für γ berichtet wurden, ist ein Wert $\kappa_{\text{srx}} \leq 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ anzugeben.

Die Aufnahme von NO₂ auf wässrigen Lösungen stellt sich komplexer dar: Zu beachten ist hierbei die unterschiedliche Angabe an zugesetzten reaktiven Substanzen. Sowohl Msibi *et al.* (1993) als auch Lee und Tang (1988) gaben an, entionisiertes Wasser eingesetzt zu haben, obwohl sich beide Messungen um Größenordnungen unterscheiden. An dieser Stelle sollen die Werte der Messung von Lee und Tang verwendet werden, da sie mit der geringsten Reaktivität der Annahme reinen Wassers am nächsten kommen. Damit ergibt sich ein $k^I = 0,2 \text{ s}^{-1}$. Die Obergrenze der Reaktivität wird durch die Messungen von Ponche *et al.* (1993) an H₂O₂-Lösungen wiedergegeben und beträgt $k^I = 3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Eine Temperaturabhängigkeit kann für diesen Parameter der Volumenreaktivität allerdings nicht bestimmt werden. Die angegebene geringe Temperaturabhängigkeit wird durch die Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten bestimmt. Sie kann anhand des geringen Datensatzes aber nicht verifiziert werden. Auf das Produkt von Solvationskonstante und Langmuirkonstante, $\kappa_{\text{sol}} \cdot L$, ist die Aufnahme von NO₂ nicht sensitiv.

Damit ergeben sich für die Aufnahme von NO₂ mit den genannten Oberflächen die in Tabelle 4-2 folgenden Parameter.

Tabelle 4-2: Empfohlene Parameter zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von NO_2 auf verschiedenen Oberflächen

	Substrat	Wert
α	Eis	1
K_{H} [M atm^{-1}]	Eis	≈ 0
L [m]	Eis	1 (n.s.) [*]
k^{I} [s^{-1}]	Eis	≈ 0
κ_{srX} [s^{-1}]	Eis	$< 3 \cdot 10^{-3}$
α	Wasser	0,2
K_{H} (298 K) [M atm^{-1}] / $\Delta H_{\text{H}}/R$ [K]	Wasser	$1,2 \cdot 10^{-2} / 2500$
$\kappa_{\text{sol}} \cdot L$ [m s^{-1}]	Wasser	1 (n.s.) [*]
k^{I} [s^{-1}]	Wasser	0,2
κ_{srX} [s^{-1}]	Wasser	0
r [nm]		0,11

^{*} n.s. = nicht sensitiv

Die Aufnahme von NO_2 auf Eis ist sehr ineffizient. Die Aufnahme auf Wasser wird durch die Reaktivität limitiert. Die Studien auf entionisiertem Wasser sind für die Chemie der Atmosphäre zwar nicht direkt anwendbar, jedoch reagiert NO_2 auch nicht mit den typischen Bestandteilen (SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , X^-) in atmosphärischen Tröpfchenlösungen. Bekannt ist des Weiteren die Reaktion mit OH (Wagner *et al.* 1980), jedoch wurde diese nicht in heterogenen Experimenten untersucht. Zwar kann NO_2 durch die Selbstreaktion zu N_2O_4 und anschließende Hydrolyse aus Lösungen entfernt werden (Park und Lee 1988), jedoch deutet alles darauf hin, dass der Aufnahme von NO_2 auf kondensierten Oberflächen keine weitere Bedeutung in der Atmosphärenchemie zukommt.

4.3 NO_3

Die experimentell erhaltenen Aufnahmekoeffizienten von NO_3 auf verschiedenen Oberflächen sind in Tabelle 4-3 aufgeführt und in Abbildung 4-2 dargestellt. Die Bedingungen dieser Untersuchungen sind im Anhang in Kapitel 7.3 beschrieben.

Tabelle 4-3: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von NO_3 auf verschiedenen Oberflächen. Experimentelle Details finden sich im Anhang in Kapitel 7.3.

Substrat	T [K]	γ_{obs}	Referenz
Eis	170...200	$< 10^{-3}$	Fenter und Rossi 1997
Eis (+ HCl(g))	190	$< 10^{-4}$	Seisel <i>et al.</i> 1999
Eis (+ HBr(g))	190	$0,35 \pm 0,08$	Seisel <i>et al.</i> 1999
Eis (+ HI(g))	190	$0,55 \pm 0,1$	Seisel <i>et al.</i> 1999
Wasser	273	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	Rudich <i>et al.</i> 1996

0,01 M NaCl	273	$1,1 \cdot 10^{-3}$	Rudich <i>et al.</i> 1996
0,5 M NaCl	273	$6 \cdot 10^{-3}$	Rudich <i>et al.</i> 1996
$5 \cdot 10^{-4}$ M NaNO ₂	273	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Rudich <i>et al.</i> 1996
$3,8 \cdot 10^{-3}$ M NaNO ₂	273	$4,6 \cdot 10^{-3}$	Rudich <i>et al.</i> 1996
$1 \cdot 10^{-3}$ M NaBr	273	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Rudich <i>et al.</i> 1996
10^{-2} M NaBr	273	$5,5 \cdot 10^{-3}$	Rudich <i>et al.</i> 1996
$5 \cdot 10^{-6}$ M KI	273	$0,9 \cdot 10^{-3}$	Rudich <i>et al.</i> 1996a
$8 \cdot 10^{-5}$ M KI	273	$3,2 \cdot 10^{-3}$	Rudich <i>et al.</i> 1996a
0,1 M NaCl	293	$\geq 2 \cdot 10^{-3}$	Thomas <i>et al.</i> 1998

Neben den hier genannten Substraten wurden noch Untersuchungen auf Salzen durchgeführt. Auch deren Ergebnisse sind im Anhang aufgeführt.

Ein Vergleich der für die Parametrisierung verwendeten Koeffizienten mit den experimentellen Daten ist ebenfalls in Abbildung 4-2 dargestellt.

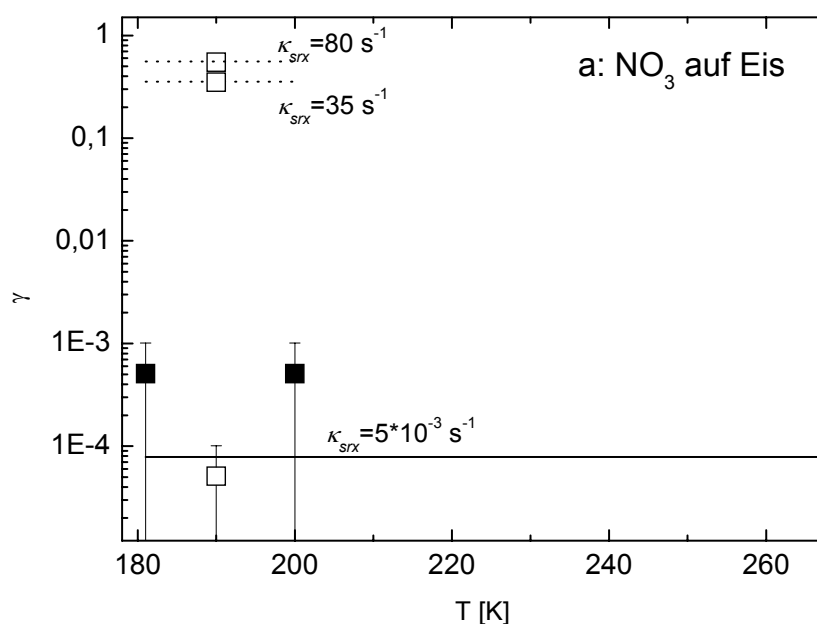


Abbildung 4-2a: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für NO₃ auf Eis. Symbole: reine (■) bzw. dotierte (□) Oberflächen.

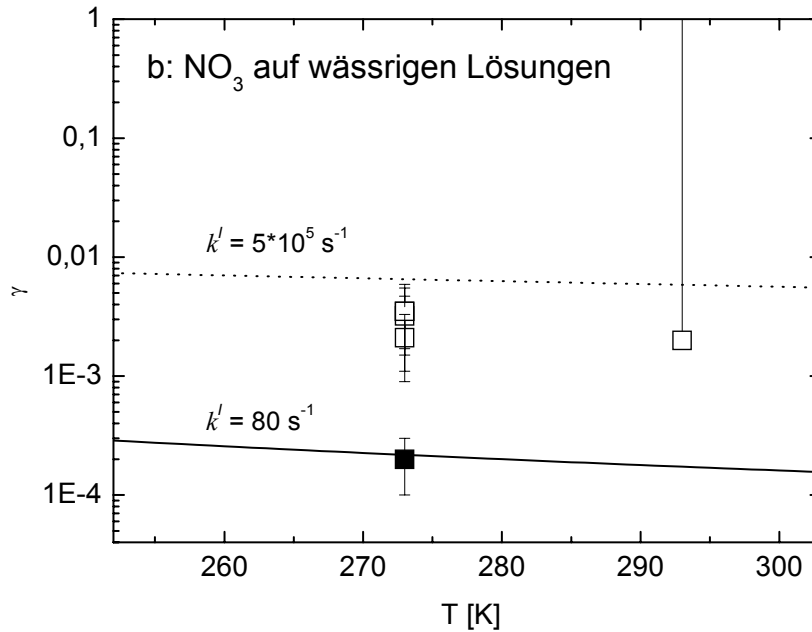


Abbildung 4-2b: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für NO_3 auf Wasser (■) bzw. wässrigen Lösungen (□).

Für die Aufnahmekoeffizienten von NO_3 auf reinen Eisoberflächen werden nur Obergrenzen angegeben. Aufnahmelimitierend ist die Reaktion; für den Haftkoeffizienten von NO_3 auf Eis gilt ein Wert von $\alpha = 1$. Die Konstante für die reine Eisoberfläche, $\kappa_{\text{SFX}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, wurde aus den Obergrenzen für die entsprechenden Untersuchungen ohne Zusatz reaktiver Substanzen hergeleitet. Die hier angepasste Geschwindigkeitskonstante der Oberflächenreaktion beträgt für Bromid $\kappa_{\text{SFX}} = 35 \text{ s}^{-1}$, für Iodid $\kappa_{\text{SFX}} = 80 \text{ s}^{-1}$. In Bezug auf NO_3 ist Chlorid als unreaktive Substanz zu betrachten, wie die Studie von Seisel *et al.* (1999) zeigt. Dies entspricht auch den thermodynamischen Erwartungen, da die Reaktion mit HCl als einzige Reaktion von NO_3 mit Halogenwasserstoffen endotherm verläuft.

Auf Wasseroberflächen ist die Reaktion zwischen NO_3 und den Substanzen im Partikel limitierend. Die Temperaturabhängigkeit wird wiederum durch die Henry-Konstante hervorgerufen. In Abbildung 4-2b sind zwei Grenzwerte eingezeichnet, von denen sich der eine auf die Reaktion mit reinem Wasser bezieht, der andere eine Geschwindigkeitskonstante wie angegeben berücksichtigt. In diesem Bereich zwischen $k' = 80 \text{ s}^{-1}$ und $k' = 5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ lassen sich alle gemessenen Werte parametrisieren. Da jedoch die genannten experimentellen Konzentrationen noch nicht in den hohen Bereichen z.B. mariner Aerosole liegen, ist eine Erhöhung für diese Partikel nicht auszuschließen. Als erste Näherung für Berechnungen der Wechselwirkung mit atmosphärischen Tröpfchen kann allgemein der für die Reaktion mit Ionen genannte Wert verwendet werden.

Aus den genannten Studien ergeben sich als Zusammenfassung die in Tabelle 4-4 folgenden Parameter.

Tabelle 4-4: Empfohlene Parameter zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von NO_3 auf verschiedenen Oberflächen

	Substrat	Wert
α	Eis	1
$K_H [\text{M atm}^{-1}]$	Eis	≈ 0
$L [\text{m}]$	Eis	1 (n.s.) [*]
$k' [\text{s}^{-1}]$	Eis	≈ 0
$\kappa_{\text{SRX}} [\text{s}^{-1}]$	Eis	$5 \cdot 10^{-3}$
α	Wasser	$5 \cdot 10^{-2}$
$K_H (298 \text{ K}) [\text{M atm}^{-1}] / \Delta H_H / R [\text{K}]$	Wasser	2 / 2500
$\kappa_{\text{sol}} \cdot L [\text{m s}^{-1}]$	Wasser	1 (n.s.) [*]
$k' [\text{s}^{-1}]$	Wasser	80
$\kappa_{\text{SRX}} [\text{s}^{-1}]$	Wasser	0
$r [\text{nm}]$		0,09

* n.s. = nicht sensitiv

4.4 N_2O_5

In Tabelle 4-5 sind die gemessenen Aufnahmekoeffizienten der Wechselwirkung von N_2O_5 mit unterschiedlichen Oberflächen aufgeführt, wobei in den Abbildungen 4-3a-d grafische Darstellungen gegeben sind. Alle übrigen Parameter sind im Anhang 7.4 beschrieben.

Tabelle 4-5: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von N_2O_5 auf verschiedenen Oberflächen. Experimentelle Details finden sich im Anhang in Kapitel 7.4.

Substrat ($a [\mu\text{m}]$)	$T [\text{K}]$	γ_{obs}	Referenz
Eis	185	$\geq 1 \cdot 10^{-3}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988
Eis (Bulk)	188	$\leq 0,034 \pm 0,008$	Quinlan <i>et al.</i> 1990
Eis (Film)	188	$\leq 0,023 \pm 0,008$	Quinlan <i>et al.</i> 1990
Eis	188	0,004	Quinlan <i>et al.</i> 1990
Eis	195	$0,028 \pm 0,011$	Leu 1988
Eis	200	$0,024 \pm 0,008 (\gamma_0)$	Hanson und Ravishankara 1991
Eis + HCl ($x = 0,07 \dots 0,14$)	185	$\geq 3 \cdot 10^{-3}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988
Eis + HCl ($x = 0,015/0,04$)	195	0,051/0,063	Leu 1988
Eis + HCl	200	$(0,5 \dots 3,5) \cdot 10^{-2}$	Seisel <i>et al.</i> 1998
Eis + HBr	180	$\leq 0,15$	Seisel <i>et al.</i> 1998
Eis + HBr	200	0,11...0,02	Seisel <i>et al.</i> 1998

0,1 M HBr in Eis	200	$\leq 0,10$	Seisel <i>et al.</i> 1998
NAT	188	$0,013 \pm 0,003$	Quinlan <i>et al.</i> 1990
NAD/NAT	200	$(6 \pm 3) \cdot 10^{-4}$	Hanson und Ravishankara 1991
NAT (+HCl)	200	$(3,2 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	Hanson und Ravishankara 1991
HNO ₃ auf Eis + HBr	200	0,06	Seisel <i>et al.</i> 1998
HNO ₃ auf Eis + HBr	200	$5 \cdot 10^{-3}$	Hanson und Ravishankara 1992b
60 % H ₂ SO ₄ (s)	192	0,001	Hanson und Ravishankara 1993
60 % H ₂ SO ₄ (s)	205	0,005	Hanson und Ravishankara 1993
Wasser	262	0,03	George <i>et al.</i> 1994
Wasser	278	0,013	George <i>et al.</i> 1994
Wasser	271	$0,061 \pm 0,004$	Van Doren <i>et al.</i> 1990
Wasser	282	$0,040 \pm 0,005$	Van Doren <i>et al.</i> 1990
Wasser	283	0,03	Van Doren <i>et al.</i> 1991
Wasser	264	$(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
Wasser	275	$(1,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
Wasser	293	$(3,7 \dots 9,1) \cdot 10^{-3}$	Schütze und Herrmann 2002
Wasser	295	$\geq 5 \cdot 10^{-3}$	Kirchner <i>et al.</i> 1990
Wasser	293	$(2,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$	Msibi <i>et al.</i> 1994
1 M NaCl	263	0,039	George <i>et al.</i> 1994
1 M NaCl	278	0,014	George <i>et al.</i> 1994
1 M NaCl	262	$0,017 \pm 0,015$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
1 M NaCl	278	$(1,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
0,8 M NaCl	293	$(1,5 \pm 1) \cdot 10^{-2}$	Msibi <i>et al.</i> 1994
0,01...1 M NaBr	270...276	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
0,1...1 M NaI	271...277	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
H ₂ O/HNO ₃ (l), < 3:1	185	$(7 \pm 3) \cdot 10^{-4}$	Zondlo <i>et al.</i> 1998
NaNO ₃ (~ 0,01) (RF=44%)	293 ± 2	$(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	Wahner <i>et al.</i> 1998
NaNO ₃ (~ 0,01) (RF=88%)	293 ± 2	$(2,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	Wahner <i>et al.</i> 1998
(NH ₄) ₂ SO ₄ -Aerosole	274	0,09	Mozurkewich und Calvert 1988
(NH ₄) ₂ SO ₄ -Aerosole	293	0,05	Mozurkewich und Calvert 1988
20 % (NH ₄) ₂ SO ₄ ($0,5 \leq a \leq 3$)	297 ± 1	$0,017 \pm 0,002$	Hu und Abbatt 1997
40 % (NH ₄) ₂ SO ₄ ($0,5 \leq a \leq 3$)	297 ± 1	$0,023 \dots 0,004$	Hu und Abbatt 1997

60 % (NH ₄) ₂ SO ₄ ($0,5 \leq a \leq 3$)	297±1	0,053±0,006	Hu und Abbatt 1997
80 % (NH ₄) ₂ SO ₄ ($0,5 \leq a \leq 3$)	297±1	0,044±0,008	Hu und Abbatt 1997
0,4 M NH ₄ HSO ₄	293	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-3}$	Msibi <i>et al.</i> 1994
60 % H ₂ SO ₄ ($\sim 0,1$)	201...230	0,1	Hanson 1997
74...96 % H ₂ SO ₄	220±5	$(5,5 \pm 1) \cdot 10^{-2}$	Williams <i>et al.</i> 1994
60 % H ₂ SO ₄ ($a = 0,18 \pm 0,03$)	230...270	0,075±0,03	Hanson und Lovejoy 1994
70 % H ₂ SO ₄ ($a = 0,18 \pm 0,02$)	230	0,11±0,04	Hanson und Lovejoy 1994
80 % H ₂ SO ₄ ($a = 0,16 \pm 0,04$)	230...270	0,085±0,03	Hanson und Lovejoy 1994
60 % H ₂ SO ₄ ($0,03 \leq a \leq 0,1$)	230	0,077	Fried <i>et al.</i> 1994
70 % H ₂ SO ₄ ($0,03 \leq a \leq 0,1$)	230	0,146	Fried <i>et al.</i> 1994
68 M% H ₂ SO ₄	233	$3 \cdot 10^{-4}$	Harker und Strauss 1981*
68 M% H ₂ SO ₄	249	$1 \cdot 10^{-4}$	Harker und Strauss 1981*
70±5 % H ₂ SO ₄	250	0,08	Hanson und Ravishankara 1991a
64...81 ($0,03 \leq a \leq 0,1$)	273	0,103±0,006	Fried <i>et al.</i> 1994
65...75% H ₂ SO ₄ ($0,08 \leq a \leq 0,2$)	274	0,139	Mozurkewich und Calvert 1988
73 % H ₂ SO ₄ ($a = 200$)	283	0,058	Van Doren <i>et al.</i> 1991
65...75% H ₂ SO ₄ ($0,08 \leq a \leq 0,2$)	293	0,10	Mozurkewich und Calvert 1988
70 % H ₂ SO ₄ ($a = 0,18 \pm 0,02$)	296	0,06±0,02	Hanson und Lovejoy 1994
17 % H ₂ SO ₄ ($0,5 \leq a \leq 3$)	297±1	0,023±0,004	Hu und Abbatt 1997
40 % H ₂ SO ₄ ($0,5 \leq a \leq 3$)	297±1	0,038±0,012	Hu und Abbatt 1997
59 % H ₂ SO ₄ ($0,5 \leq a \leq 3$)	297±1	0,06±0,02	Hu und Abbatt 1997
66 % H ₂ SO ₄ ($0,5 \leq a \leq 3$)	297±1	0,050±0,008	Hu und Abbatt 1997
70 % H ₂ SO ₄	300	0,06±0,01	Lovejoy und Hanson 1995
H ₂ SO ₄	300	$> 3,8 \cdot 10^{-5}$	Baldwin und Golden 1979
53 % H ₂ SO ₄	200	0,11	Zhang <i>et al.</i> 1995

*zitiert in Mozurkewich und Calvert 1988

In Abbildung 4-3 ist ebenfalls die aufgrund der Parametrisierung erreichte Anpassung der experimentell gefundenen Aufnahmekoeffizienten für N₂O₅ auf den verschiedenen Oberflächen dargestellt.

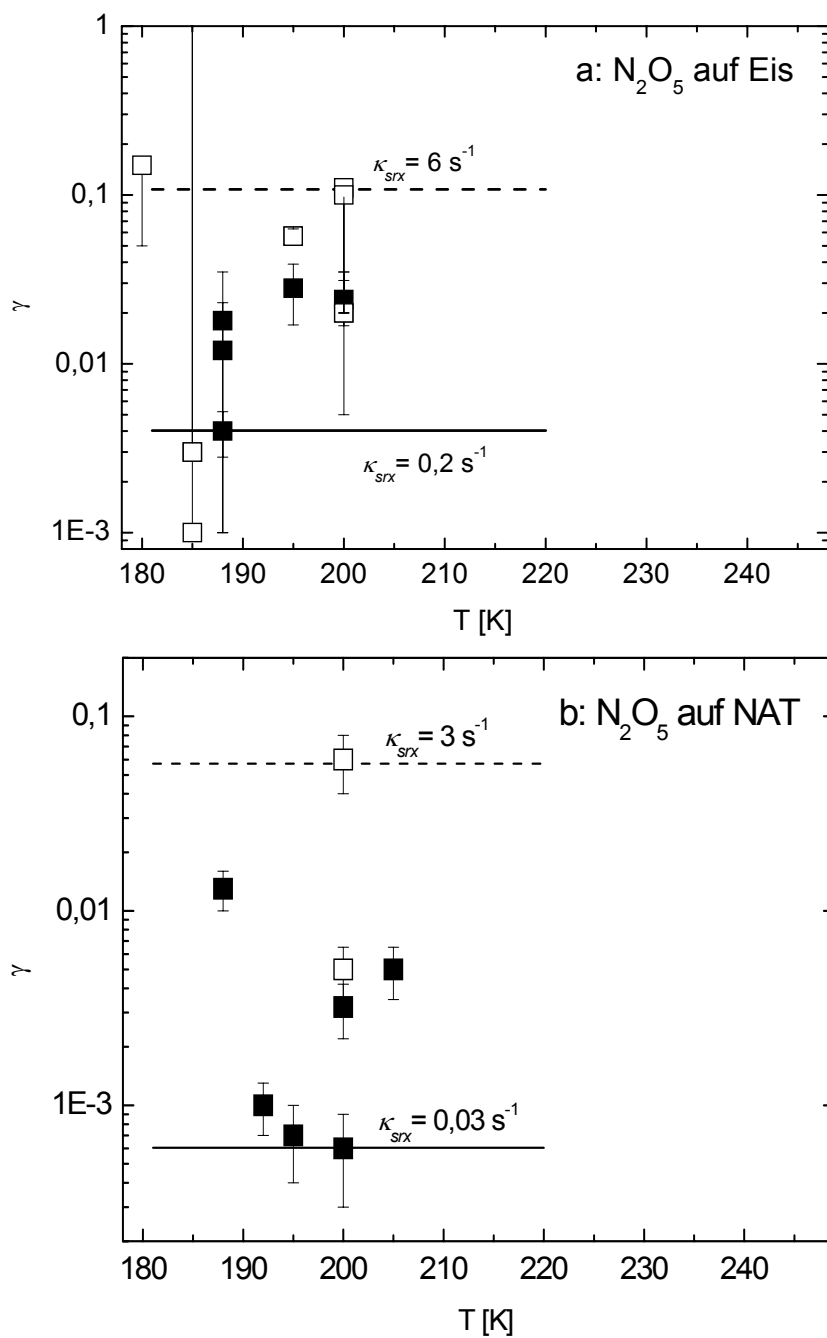


Abbildung 4-3a,b: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für N_2O_5 auf a) Eis, b) NAT. \square : Messungen, bei denen reaktive Substanzen zugesetzt wurden. Für experimentelle Details siehe Kap. 7.4.

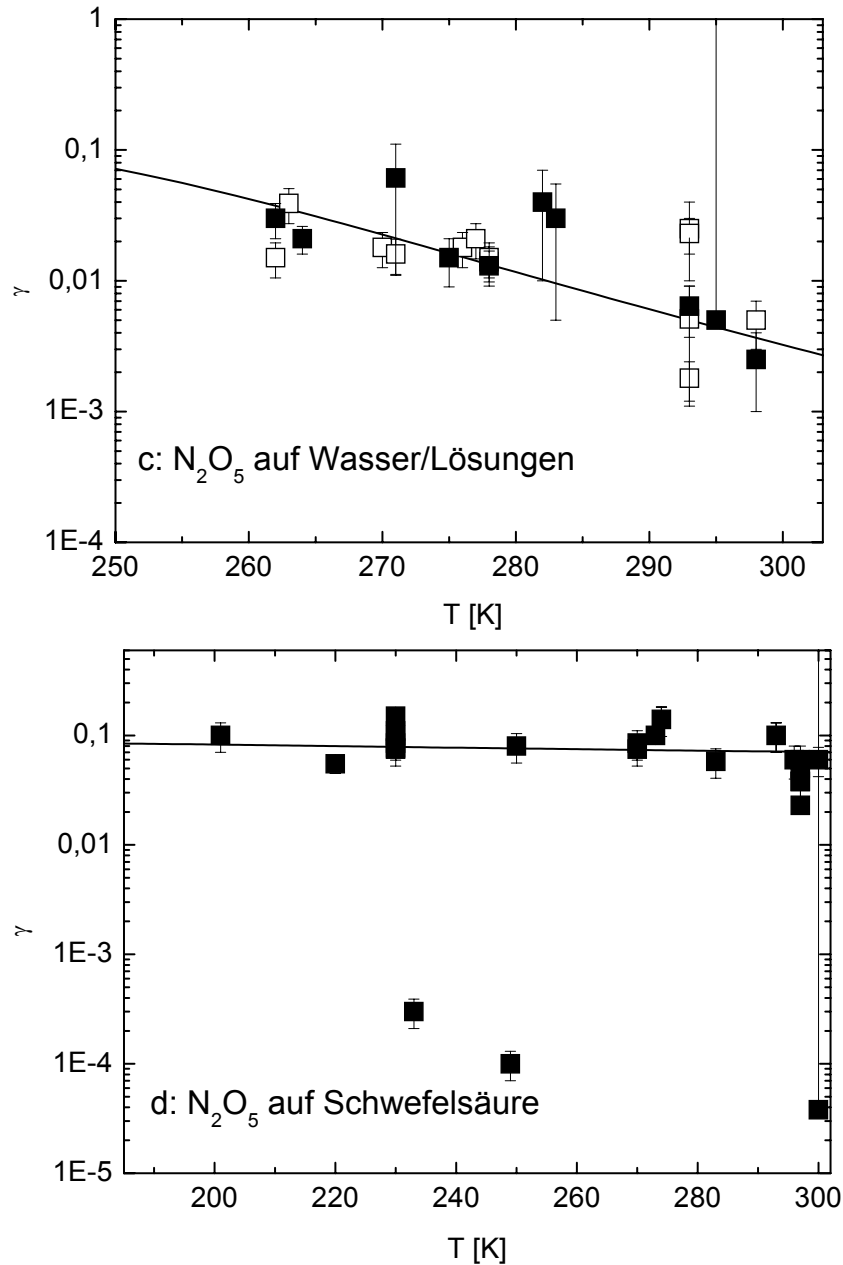


Abbildung 4-3c,d: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für N_2O_5 auf c) Wasser (■) bzw. wässrigen Lösungen (□), d) Schwefelsäurelösungen, $x = 17\ldots 96\%$. Es wird kein signifikanter Einfluss von der H_2SO_4 -Konzentration beobachtet.

Bei der Aufnahme von N_2O_5 auf Eis bildet sich HNO_3 auf der kondensierten Phase (Leu 1988, Horn *et al.* 1994, Reinhardt 2001). Phase, Zusammensetzung und Beschaffenheit der Eisoberfläche sind sehr stark abhängig von den experimentellen Bedingungen. So lagert sich auf trockenem Eis HNO_3 in kleinen Inseln ab, auf denen ein anderes Verhalten zu beobachten ist als auf wässrigem Eis (Hanson und Ravishankara 1991). Die Aufnahme auf HNO_3 - H_2O -Mischungen – das genaue Verhältnis ist häufig unklar, aber die Zusammensetzung $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$ liegt zumeist zwischen 2:1 und 4:1 – ist weniger effizient als auf Eis (Hanson und Ravishankara 1991). Oftmals liegt die Oberfläche eher als NAT ($\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) denn als reine Eisoberfläche vor. Auffallend ist bei der Aufschlüsselung der Experimente jedoch, dass die Werte der Aufnahme auf den „NAT“-Oberflächen eine

höhere Variabilität aufweisen, was auf den unterschiedlichen Anteil an HNO_3 auf den Oberflächen zurückzuführen ist. Der Zusatz von Halogenwasserstoffen erhöht in beiden Fällen die Aufnahme von N_2O_5 durch Eröffnung von Parallelkanälen. In der zusammenfassenden Tabelle 4-6 sind wiederum die Geschwindigkeitskonstanten für die Aufnahme auf reinem Eis bzw. reinem NAT aufgeführt ohne den Zusatz weiterer Reaktanden. Hanson und Ravishankara (1993) untersuchten die Aufnahme auf „SAT“-Oberflächen ($x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 57,7$ bzw. 60 %). Die Reaktivität ist ähnlich der Aufnahme auf NAT. Es ist hier eine geringere Oberflächenreaktivität als auf Eis festzustellen.

Seisel *et al.* (1998) untersuchten die Aufnahme von N_2O_5 auf HBr-dotierten Eisoberflächen und stellten mit ansteigender HBr-Belegung zunehmende Aufnahmekoeffizienten fest. Durch Simulationen wurde eine maximale Oberflächenreaktionskonstante von $\kappa_{\text{sr}} = 5,6 \text{ s}^{-1}$ erhalten, so dass das Verzweungsverhältnis von Hydrolyse und Reaktion sich von 20 % zu 80 % umkehrte und somit bei entsprechendem Angebot an HBr die Oberflächenreaktion den überwiegenden Abreaktionsmechanismus darstellt. Die Reaktion mit HCl ist ebenfalls konzentrationsabhängig. Hier tritt jedoch ab einer Grenzkonzentration $c_{\text{HCl}} > 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ eine quasi-flüssige Schicht auf, die dazu führt, dass jedes vorhandene HCl-Molekül zur Reaktion zur Verfügung steht, ohne dass die Aufnahme durch Transportprozesse limitiert wird. Bei HBr hingegen ist aufgrund der höheren Säurestärke und damit sofort eintretenden Dissoziation die Bildung einer solchen flüssigen Schicht nicht möglich, und es wird ein Überschuss von einem Faktor ~ 3 zur Reaktion von N_2O_5 mit Bromid notwendig. Die Bildung einer quasi-flüssigen Schicht führt bei HCl jedoch nicht zu einem sprunghaften, sondern kontinuierlichen Anstieg der Reaktivität, so dass aus dem Aufnahmekoeffizienten allein nicht auf die vorliegende Phase geschlossen werden kann.

Für die Literaturdaten zur Wechselwirkung von N_2O_5 mit Wasseroberflächen liegen die Werte von Van Doren (1990 1991) etwas über denen der anderen Arbeitsgruppen und sind nicht mit den gleichen Parametern zu modellieren. Die verwendete Tropfenstrahlapparatur ist jedoch aufgrund höherer Arbeitsdrücke sehr sensitiv auf die Nachlieferung der Moleküle aus der Gasphase durch Diffusion. Die Korrektur für diesen Effekt ist nicht einfach, so dass die Fehlergrenzen deutlich über denen der anderen Messungen liegen. Auch die Ergebnisse von Msibi *et al.* (1994) liegen oberhalb der anderen Werte. Das ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass sie im Gegensatz zur sonst verwendeten Gasphasenanalyse nur die abgeschiedene Flüssigphase untersucht haben, die bei den hohen relativen Feuchten ihrer Experimente empfindlicher auf partielle Kondensation von H_2O , das mit N_2O_5 zu HNO_3 reagiert, ist.

Die Temperaturabhängigkeit des Aufnahmekoeffizienten ist aufgrund der sinkenden Löslichkeit negativ, was in allen Studien zum Ausdruck kommt. Da die Dissoziation in Wasser diffusionskontrolliert verläuft, ist eine reaktionskontrollierte Aufnahme nicht zu erwarten. Der Aufnahmekoeffizient von N_2O_5 auf Wasser ist gemäß Gleichung (3-4) nur sensitiv auf das Produkt von κ_{sol} und L , nicht jedoch auf die einzelnen Werte. Dessen Temperaturabhängigkeit wurde, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, mittels des „trial and error“-Verfahrens erhalten.

Da die Dissoziation von N_2O_5 sehr schnell verläuft, verändert ein Zusatz reaktiver Substanzen, im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Spezies, die Aufnahmewahrscheinlichkeit nicht und die Aufnahme in wässrigen Lösungen ist unabhängig von der Art des zugesetzten Ionen. Insofern konnte die Aufnahme auf Lösungen gemeinsam mit

den Werten auf Wasser in einer Abbildung dargestellt werden und mit dem Wert $k = 10^9 \text{ s}^{-1}$ parametrisiert werden. Wahner *et al.* (1998) untersuchten die Aufnahme von N_2O_5 auf stark konzentrierten NaNO_3 -Lösungen und erhielten kleinere Aufnahmewahrscheinlichkeiten. Dies kann auf die stärkere Rückreaktion der Dissoziation zurückgeführt werden, indem durch die Nitrationen das Gleichgewicht zurück zu N_2O_5 verschoben wird.

Die Temperaturabhängigkeit der Aufnahme von N_2O_5 auf wässrigen Oberflächen rührt von der mit zunehmender Temperatur sinkenden Löslichkeit her. Ein solcher Effekt ist auf Schwefelsäurelösungen nicht zu beobachten. Jedoch hat Schwefelsäure eine deutlich höhere Viskosität als Wasser und deren Temperaturabhängigkeit, die sich auf die Diffusion auswirkt, ist gegenläufig zu der der Löslichkeit. Aus diesem Grunde kann auch keine Temperaturabhängigkeit des Aufnahmekoeffizienten erkannt werden. Die Sensitivität auf die Geschwindigkeit der Volumenreaktion ist so gering, dass auch in diesem Falle die diffusionskontrollierte Reaktionsgeschwindigkeit gesetzt werden kann. Die Experimentatoren, die die Aufnahme von N_2O_5 auf Schwefelsäure untersuchten, beschreiben verschiedene Abhängigkeiten des Aufnahmekoeffizienten, wie die von Partikelgröße, Temperatur, Konzentration, relativer Feuchte, aber die Effekte sind insgesamt so gering, dass sie im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter ausgewertet werden.

Für die einzelnen Prozesse der Aufnahme von N_2O_5 auf atmosphärisch relevanten Oberflächen ergab die Analyse damit die in Tabelle 4-6 folgenden Parameter.

Tabelle 4-6: Empfohlene Parameter zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von N_2O_5 auf verschiedenen Oberflächen

	Substrat	Wert
α	Eis	1
K_{H} [M atm^{-1}]	Eis	≈ 0
L [m]	Eis	1 (n.s.)
k' [s^{-1}]	Eis	≈ 0
κ_{STX} [s^{-1}]	Eis	0,2
α	NAT	1
K_{H} [M atm^{-1}]	NAT	≈ 0
L [m]	NAT	1 (n.s.)
k' [s^{-1}]	NAT	≈ 0
κ_{STX} [s^{-1}]	NAT	0,03
α	Wasser	0,15
K_{H} (298 K) [M atm^{-1}] / $\Delta H_{\text{H}}/R$ [K]	Wasser	2,1 / 3400
$A_{\text{sol}} \cdot L$ [m s^{-1}] / $\Delta H_{\text{sol}}/R$ [K]	Wasser	$2,2 \cdot 10^{-9}$ / -5500
k' [s^{-1}]	Wasser	$1 \cdot 10^9$ (n.s.)
κ_{STX} [s^{-1}]	Wasser	0

α	Schwefelsäure	0,5
K_H [M atm ⁻¹]	Schwefelsäure	200
$\kappa_{\text{sol}} \cdot L$ [m s ⁻¹]	Schwefelsäure	5
k' [s ⁻¹]	Schwefelsäure	1·10 ⁹ (n.s.)
κ_{stx} [s ⁻¹]	Schwefelsäure	0
r [nm]		0,20

* n.s. = nicht sensitiv

4.5 HONO

Salpetrige Säure, HONO, wurde in ihrem Aufnahmeverhalten auf verschiedenen Oberflächen untersucht. Die gemessenen Aufnahmekoeffizienten, die auch für die Parametrisierung verwendet wurden, sind in Tabelle 4-7 aufgeführt und in Abbildung 4-4 grafisch dargestellt. Weiterführende Auflistungen finden sich im Anhang in Kapitel 7.5.

Tabelle 4-7: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von HONO auf verschiedenen Oberflächen. Experimentelle Details finden sich im Anhang in Kapitel 7.5.

Substrat (a [μm])	T [K]	γ_{obs}	Referenz
(0,1...10) M HCl(s)	190	$(7,6 \pm 2,5) \cdot 10^{-2}$	Fenter und Rossi 1996
0,01 M HCl(s)	190	$6 \cdot 10^{-3}$	Fenter und Rossi 1996
HBr(s)	190	$(2,3 \pm 1,2) \cdot 10^{-2}$	Seisel und Rossi 1997
Eis + HBr(g)	180...200	$2,2 \cdot 10^{-2}$	Seisel und Rossi 1997
0,1 M NaCl (s)	190	$< 10^{-4}$	Fenter und Rossi 1996
10% H ₂ SO ₄ (s) + HBr(g)	190	$2 \cdot 10^{-3}$	Seisel und Rossi 1997
95% H ₂ SO ₄ (s) + HBr(g)	220	$5 \cdot 10^{-3}$	Seisel und Rossi 1997
Wasser	245	$0,021 \pm 0,03$	Bongartz <i>et al.</i> 1994
Wasser	297	$0,09 \pm 0,06$	Bongartz <i>et al.</i> 1994
Wasser	278	$(2,2 \pm 1,8) \cdot 10^{-2}$	Mertes und Wahner 1995
Wasser	299	$\geq 5 \cdot 10^{-3}$	Kirchner <i>et al.</i> 1990
6 M NaCl-Lösung	268	$< 10^{-4}$	Longfellow <i>et al.</i> 1998
NaCl-Lösung, RF=85%	279	$(2,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$	Harrison und Collins 1998
NaCl-Lösung, RF=50%	279	$(4,6 \pm 1,7) \cdot 10^{-3}$	Harrison und Collins 1998
95 % H ₂ SO ₄	220	$0,31 \pm 0,02$	Fenter und Rossi 1996
55 % H ₂ SO ₄	220	$(2 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	Fenter und Rossi 1996
95 % H ₂ SO ₄	273	$0,31 \pm 0,02$	Fenter und Rossi 1996
65 % H ₂ SO ₄	213	$0,016 \pm 0,001$	Zhang <i>et al.</i> 1996

70 % H ₂ SO ₄	220	0,06±0,01	Zhang <i>et al.</i> 1996
73 % H ₂ SO ₄	226	0,09±0,02	Zhang <i>et al.</i> 1996
60 % H ₂ SO ₄ (0,14)	298	10 ⁻⁸ ·p(HONO)(ppb)	Baker <i>et al.</i> 1999
40 w% H ₂ SO ₄ (l) + HBr(g)	210	4,2·10 ⁻³	Seisel und Rossi 1997
50% H ₂ SO ₄ + HCl(g) (~10 ¹¹ cm ⁻³)	205	(9±7)·10 ⁻²	Longfellow <i>et al.</i> 1998
50% H ₂ SO ₄ + HCl(g) (~2·10 ¹² cm ⁻³)	250	(9±8)·10 ⁻³	Longfellow <i>et al.</i> 1998
60% H ₂ SO ₄ + HCl(g) (~4·10 ¹¹ cm ⁻³)	219	0,07±0,03	Longfellow <i>et al.</i> 1998
60% H ₂ SO ₄ + HCl(g) (~6·10 ¹¹ cm ⁻³)	230	(4±3)·10 ⁻²	Longfellow <i>et al.</i> 1998
60% H ₂ SO ₄ + HCl(g) (~1·10 ¹² cm ⁻³)	250	(13±12)·10 ⁻³	Longfellow <i>et al.</i> 1998
95 w% H ₂ SO ₄ + HBr(g)	270	1,4·10 ⁻²	Seisel und Rossi 1997
(NH ₄) ₂ SO ₄ -Aerosol	279	(2,8±1,1)·10 ⁻³	Harrison und Collins 1998

Das Ergebnis der Anpassung durch Fundamentalparameter ist in Abbildung 4-4 dargestellt.

Auf reinem Eis findet eine reversible Wechselwirkung zwischen HONO und der Oberfläche mit einem Anfangswert $\gamma_0 = 10^{-3}$ statt. Die Aufnahme lässt sich demnach nicht mit dem hier hergeleiteten Formalismus für stationäre Aufnahme analysieren. Bei der Aufnahme von HONO auf NaCl-dotiertem Eis wird das Chlorid als neutrales, unreaktives Chlor gesehen, weil es aus dem Kristallverband nicht ausgelöst werden und keine Reaktion eingehen kann, wie Fenter und Rossi (1996) zeigten.

Auf den mit reaktiven Halogenwasserstoffen dotierten Eisoberflächen lassen sich die Experimente mit einer Oberflächenreaktionskonstanten κ_{srX} zwischen 0,5 und 6 s⁻¹ gut nachvollziehen. Die Aufnahme auf HCl-dotierten Eisoberflächen ist dabei stark von der HCl-Bedeckung abhängig. Auf HBr-dotierten Oberflächen ist keine Abhängigkeit von der Bedeckung zu erkennen (Seisel und Rossi 1997) und es kann $\kappa_{\text{srX}} = 1,8 \text{ s}^{-1}$ gesetzt werden.

Der Datensatz der Messungen auf wässrigen Lösungen ist überraschend klein, so dass die erhaltenen Werte mit großer Unsicherheit behaftet sind. Das Solvationsprodukt $\kappa_{\text{sol}} \cdot L$ auf Wasser und wässrigen Lösungen kann in seiner Temperaturabhängigkeit hergeleitet werden zu $\kappa_{\text{sol}} \cdot L = 1,5 \cdot 10^3 \exp(-1400/T)$. Der Aufnahmekoeffizient ist jedoch nicht sensitiv auf die Geschwindigkeitskonstante für die Volumenreaktion k .

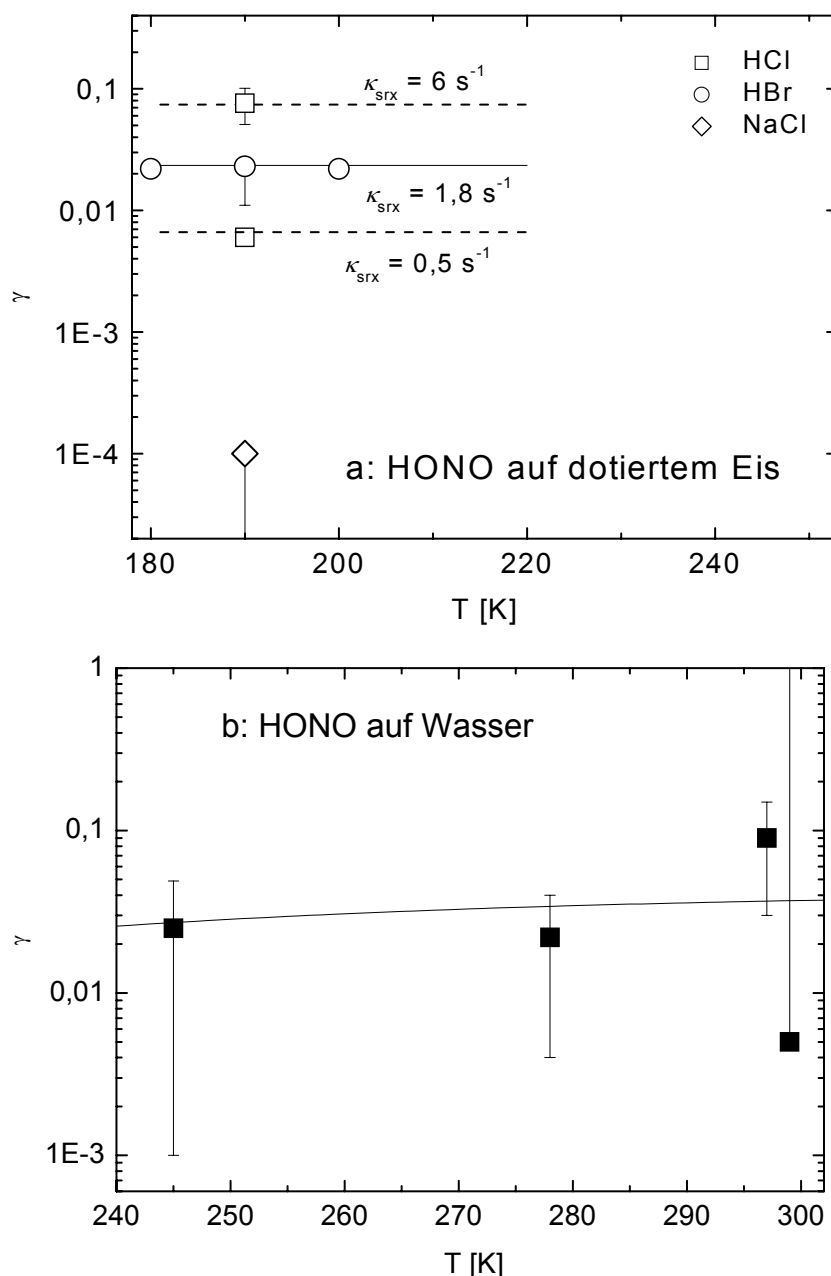


Abbildung 4-4: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für HONO auf a) dotierten Eisoberflächen, b) Wasser.

Auf Schwefelsäure nimmt die Aufnahme von HONO mit der Konzentration stark zu, wie in Abbildung 4-5 dargestellt ist. In verdünnten Lösungen ist die Aufnahme wie auf Eis schwach und reversibel. Sie liegt teils noch niedriger als auf Wasser, da Schwefelsäure höher viskos ist. Als Begründung für die Zunahme der aufgenommenen HONO-Moleküle ist die erhöhte Löslichkeit in Schwefelsäure denkbar, die von Becker *et al.* (1996) parametrisiert wurden. Diese Parametrisierung ist im Anhang in Kapitel 7.5 quantitativ aufgeführt. Setzt man diese Werte in die Parametrisierung ein, stellt sich heraus, dass der Einfluss der Löslichkeit auf den Aufnahmekoeffizienten selbst für 95 %ige Lösungen vernachlässigbar ist.

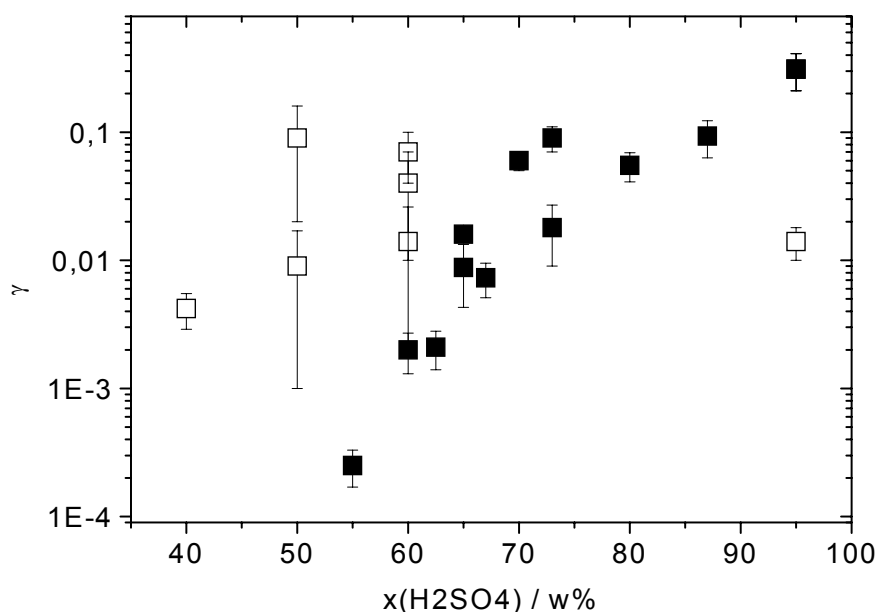
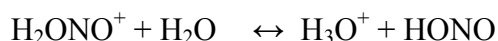
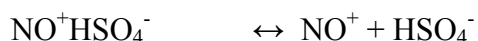
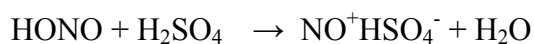


Abbildung 4-5: Gemessene Aufnahmekoeffizienten für HONO auf Schwefelsäurelösungen bei Temperaturen von 210...294 K. Die offenen Symbole stehen für Messungen, bei denen reaktive Substanzen zugesetzt wurden.

Nach Zhang *et al.* (1996) ist aber auch der Reaktionsmechanismus relevant. Die unbegrenzte Aufnahme von HONO mit hohen Aufnahmekoeffizienten in konzentrierten Säurelösungen (~ 65 %) wird neben der verstärkten Dissoziation im sauren Milieu auf die Bildung von $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$ zurückgeführt, die die effektive Henry-Konstante weiter erhöht, so dass der Grund für die mit dem Säuregehalt zunehmenden Aufnahmekoeffizienten in reaktiven Volumenprozessen von HONO zu suchen ist. Das Reaktionsschema hierfür ist:



Somit lässt sich erklären, dass der Aufnahmekoeffizient mit zunehmendem Gehalt an Schwefelsäure wieder zunehmen muss. Die Aufnahme wird durch Zusatz von HCl lediglich bei niedrigen Schwefelsäuregehalten merklich verändert. Auf eine Parametrisierung wurde jedoch verzichtet.

Aus diesen Vorgaben erhält man die in Tabelle 4-8 aufgeführten Parameter für die Wechselwirkung von HONO mit kondensierten Oberflächen.

Tabelle 4-8: Empfohlene Parameter zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von HONO auf verschiedenen Oberflächen

	Substrat	Wert
α	Eis	1
K_{H} [M atm^{-1}]	Eis	≈ 0

L [m]	Eis	1 (n.s.)
k' [s^{-1}]	Eis	≈ 0
κ_{Srx} [s^{-1}]	Eis + HCl	0,08*
κ_{Srx} [s^{-1}]	Eis + HBr	1,8*
α	Wasser	0,05
K_H (298 K) [$M \text{ atm}^{-1}$] / $\Delta H_H/R$ [K]	Wasser	50 /4900
$A_{\text{sol}} \cdot L$ [$m \text{ s}^{-1}$] / $\Delta H_{\text{sol}}/R$ [K]	Wasser	$1,5 \cdot 10^3$ /1400
k' [s^{-1}]	Wasser	10^5 (n.s.) [#]
κ_{Srx} [s^{-1}]	Wasser	0
r [nm]		0,15

* wächst mit Oberflächendotierung an, [#] n.s. = nicht sensitiv

4.6 HNO_3

Die verfügbaren Messwerte der Wechselwirkung von HNO_3 mit verschiedenen Oberflächen wurden in Tabelle 4-9 zusammengestellt.

Tabelle 4-9: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von HNO_3 auf verschiedenen Oberflächen. Experimentelle Details finden sich im Anhang in Kapitel 7.6.

Substrat	T [K]	γ_{obs}	Referenz
Eis	185	$> 0,02$	Zondlo <i>et al.</i> 1998
Eis	190...206	$\geq 0,3$	Hanson 1992
Eis	197	$\geq 0,2$	Leu 1988a
Eisfilm	200...223	$\geq 5 \cdot 10^{-3}$	Zondlo <i>et al.</i> 1997
Eis	200	0,3	Seisel <i>et al.</i> 1998
Eis	207...248	$> 0,2$	Abbatt 1997
H_2SO_4 (s)	190...206	$\geq 0,3$	Hanson 1992
95 % H_2SO_4 (s)	223	$< 10^{-3}$	Reihs <i>et al.</i> 1990
Wasser	268	$0,193 \pm 0,02$	Van Doren <i>et al.</i> 1990
Wasser	273	$0,158 \pm 0,02$	Van Doren <i>et al.</i> 1990
Wasser	282	$0,167 \pm 0,03$	Van Doren <i>et al.</i> 1990
Wasser	283	0,17	Van Doren <i>et al.</i> 1991
Wasser	289	$0,102 \pm 0,02$	Van Doren <i>et al.</i> 1990
Wasser	293	$(7,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	Van Doren <i>et al.</i> 1990
Wasser	295	$\sim 0,01$	Kirchner <i>et al.</i> 1990
Wasser	297	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-2}$	Ponche <i>et al.</i> 1993

Wasser	298	$(3,1...11,8) \cdot 10^{-3}$	Schütze und Herrmann 2002
NAT	190...206	$\geq 0,3$	Hanson 1992
NAT	197	$\geq 0,4$	Middlebrook <i>et al.</i> 1992
5...50 % H ₂ SO ₄ (l)	188	$0,25 \pm 0,05$	Reihs <i>et al.</i> 1990
58 % H ₂ SO ₄ (l)	188	0,12	Reihs <i>et al.</i> 1990
74 % H ₂ SO ₄ (l)	188	$3 \cdot 10^{-3}$	Reihs <i>et al.</i> 1990
15...50 % H ₂ SO ₄ (l)	223	0,07	Reihs <i>et al.</i> 1990
74 % H ₂ SO ₄ (l)	223	$6 \cdot 10^{-3}$	Reihs <i>et al.</i> 1990
90 % H ₂ SO ₄ (l)	~ 200	0,01	Iraci und Tolbert 1997
90 % H ₂ SO ₄ (l) + HCHO	~ 200	> 0,01	Iraci und Tolbert 1997
75 % H ₂ SO ₄ (l)	230	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988a
96,5 % H ₂ SO ₄ (l)	295	$4 \cdot 10^{-3}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988a
73 % H ₂ SO ₄ (l)	283	0,11	Van Doren <i>et al.</i> 1991

Der Vergleich von Messwerten und parametrisierten Ergebnissen ist in Abbildung 4-6 dargestellt.

Auf Eis wurden die Werte ausschließlich mittels einer einzigen Oberflächenprozesskonstanten angepasst. Die Werte von Zondlo *et al.* (1998) sind lediglich Untergrenzen. Für die Untersuchungen auf NAT gelten die gleichen Werte. Dies ist auch zu erwarten, da sich durch die effiziente Aufnahme von HNO₃ die Eisoberfläche immer mehr der von NAT annähert, so dass nicht mehr klar zwischen diesen unterschieden werden kann. Diese Beobachtung wird auch durch die Experimente von Reinhardt (2001) unterstützt.

Die Temperaturabhängigkeit der Aufnahme auf Wasser ist durch die abnehmende Löslichkeit zu erklären. Die Messung von Kirchner *et al.* (1990) liegt in niedrigeren Bereichen als die anderen Ergebnisse. Dies ist nach Angaben der Autoren auf die Unsicherheiten bei den Gasphasenprozessen in der Flüssigstrahlapparatur zurückzuführen. Die wichtigste Abreaktion von HNO₃ in Lösung ist, wie bei vielen protischen Spezies, die Dissoziation, jedoch ist die Aufnahme nicht sensitiv auf diese Größe. In der Tabelle ist der chemisch sinnvolle Wert für eine diffusionskontrollierte Reaktion im Bereich von $k = 10^9 \text{ s}^{-1}$ angegeben.

Bei den Untersuchungen der Aufnahme von HNO₃ auf Schwefelsäurelösungen ist der systematische Datensatz zu gering, um verlässliche Aussagen machen zu können.

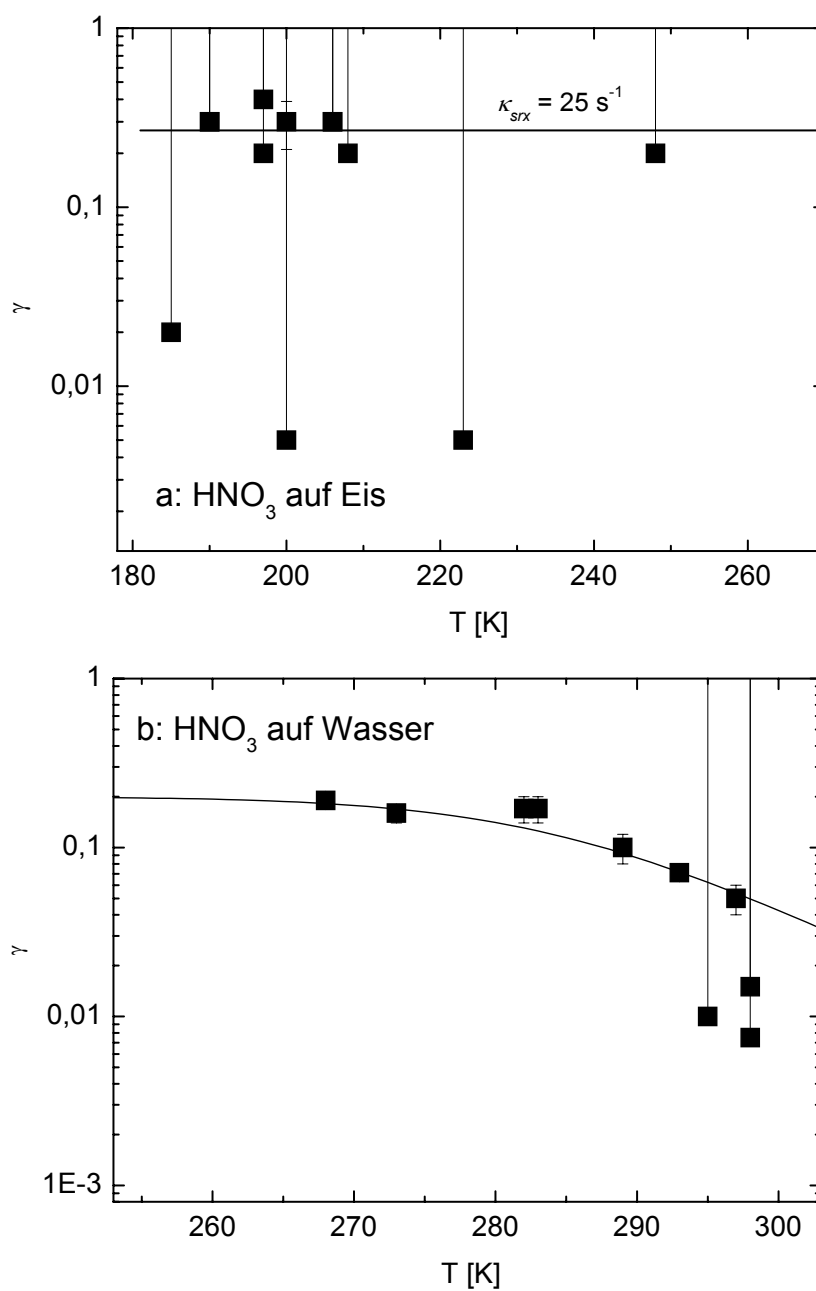


Abbildung 4-6: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für HNO₃ auf a) Eis, b) Wasser.

Zusammenfassend erhält man für die Parametrisierung der Aufnahme von HNO₃ auf den analysierten Oberflächen die in Tabelle 4-10 folgenden Fundamentalkoeffizienten.

Tabelle 4-10: Empfohlene Parameter zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von HNO_3 auf verschiedenen Oberflächen

	Substrat	Wert
α	Eis	1
$K_H [\text{M atm}^{-1}]$	Eis	≈ 0
$L [\text{m}]$	Eis	1 (n.s.)
$k' [\text{s}^{-1}]$	Eis	≈ 0
$\kappa_{\text{srX}} [\text{s}^{-1}]$	Eis	25
α	Wasser	0,2
$K_H (298 \text{ K}) [\text{M atm}^{-1}] / \Delta H_H / R [\text{K}]$	Wasser	$2,1 \cdot 10^5 / 8700$
$A_{\text{sol}} \cdot L [\text{m s}^{-1}] / \Delta H_{\text{sol}} / R [\text{K}]$	Wasser	$4 \cdot 10^{-13} / -9000$
$k' [\text{s}^{-1}]$	Wasser	$1 \cdot 10^9$ (n.s.)
$\kappa_{\text{srX}} [\text{s}^{-1}]$	Wasser	0
$r [\text{nm}]$		0,15

* n.s. = nicht sensitiv

4.7 ClNO_2

Die Wechselwirkung von Nitrylchlorid, ClNO_2 , mit verschiedenen Oberflächen wurde in den in Tabelle 4-11 aufgeführten Experimenten untersucht. Genauere Beschreibungen dieser Experimente finden sich im Anhang in Abschnitt 7.8.

Tabelle 4-11: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von ClNO_2 auf verschiedenen Oberflächen. Experimentelle Details finden sich im Anhang in Kapitel 7.8.

Substrat ($a [\mu\text{m}]$)	$T [\text{K}]$	γ_{obs}	Referenz
Eis	185	$< 10^{-4}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988
Wasser, ($40 \leq a \leq 80$)	268	$< 10^{-5}$	George <i>et al.</i> 1995
Wasser	274	$(2,6 \pm 1,8) \cdot 10^{-6}$	Fickert <i>et al.</i> 1998
Wasser	277	$3,4 \cdot 10^{-6}$	Behnke <i>et al.</i> 1997
Wasser	277	$3,41 \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
Wasser	282	$4,27 \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
Wasser	287	$4,5 \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
Wasser	291	$(4,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
Wasser	291	$(4,87 \pm 0,13) \cdot 10^{-6}$	Behnke <i>et al.</i> 1997
0,1 M NaCl ($0,01 \leq a \leq 3$)	291	$(3,1 \pm 0,27) \cdot 10^{-6}$	Behnke <i>et al.</i> 1997
1 M NaCl ($0,01 \leq a \leq 3$)	291	$(1,27 \pm 0,18) \cdot 10^{-6}$	Behnke <i>et al.</i> 1997

4,6 M NaCl ($0,01 \leq a \leq 3$)	291	$2,7 \cdot 10^{-7}$	Behnke <i>et al.</i> 1997
$5 \cdot 10^{-4}$ M NaBr	275	$(1,25 \pm 0,25) \cdot 10^{-5}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
$1 \cdot 10^{-4}$ M NaBr	275	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-3}$ M NaBr	275	$(40^{+16}_{-3}) \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
$1 \cdot 10^{-4}$ M NaBr	288	$(15 \pm 13) \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-3}$ M NaBr	288	$(38^{\pm 14}) \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
10^{-4} M NaBr ($40 \leq a \leq 80$)	275	$(7,1 \pm 1,9) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
10^{-4} M NaBr ($40 \leq a \leq 80$)	288	$(8,6 \pm 1,7) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
10^{-3} M NaBr ($40 \leq a \leq 80$)	275	$(26 \pm 7,9) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
10^{-3} M NaBr ($40 \leq a \leq 80$)	288	$(18 \pm 5) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
10^{-2} M NaBr ($40 \leq a \leq 80$)	275...288	$(80 \pm 20) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
0,1 M NaBr ($40 \leq a \leq 80$)	275	$(400 \pm 7) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
0,1 M NaBr ($40 \leq a \leq 80$)	288	$(310 \pm 7) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
1 M NaBr ($40 \leq a \leq 80$)	275...288	$(880 \pm 150) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
10^{-4} M NaBr	274	$(11,2 \pm 2,9) \cdot 10^{-6}$	Fickert <i>et al.</i> 1998
10^{-2} M NaBr	274	$(108,6 \pm 4,6) \cdot 10^{-6}$	Fickert <i>et al.</i> 1998
10^{-4} M NaI ($40 \leq a \leq 80$)	275	$(31 \pm 11) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
10^{-4} M NaI ($40 \leq a \leq 80$)	288	$(34,6 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
10^{-3} M NaI ($40 \leq a \leq 80$)	275...288	$(9,8 \pm 3) \cdot 10^{-4}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
10^{-2} M NaI ($40 \leq a \leq 80$)	275	$(4,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
10^{-2} M NaI ($40 \leq a \leq 80$)	288	$(3,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
$(0,5 \dots 50) \cdot 10^{-3}$ M NaI ($40 \leq a \leq 80$)	268	$(5,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	George <i>et al.</i> 1995
0,001 M NaI ($40 \leq a \leq 80$)	280	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	George <i>et al.</i> 1995
0,01 M NaI ($40 \leq a \leq 80$)	280	$(6,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	George <i>et al.</i> 1995
$5 \cdot 10^{-4}$ M NaNO ₂	291	$(3,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
$1 \cdot 10^{-2}$ M NaNO ₂	291	$(8 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
$3 \cdot 10^{-2}$ M NaNO ₂	291	$(16,3 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
0,1 M NaNO ₂	291	$(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
0,2 M NaNO ₂	291	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998

Der Aufnahmekoeffizient von ClNO₂ auf Eis wurde lediglich von Tolbert *et al.* (1988) als Obergrenze veröffentlicht, so dass hier keine Parametrisierung durchgeführt wurde. Die berechneten und gemessenen Aufnahmekoeffizienten für flüssige Oberflächen werden in Abbildung 4-7 dargestellt.

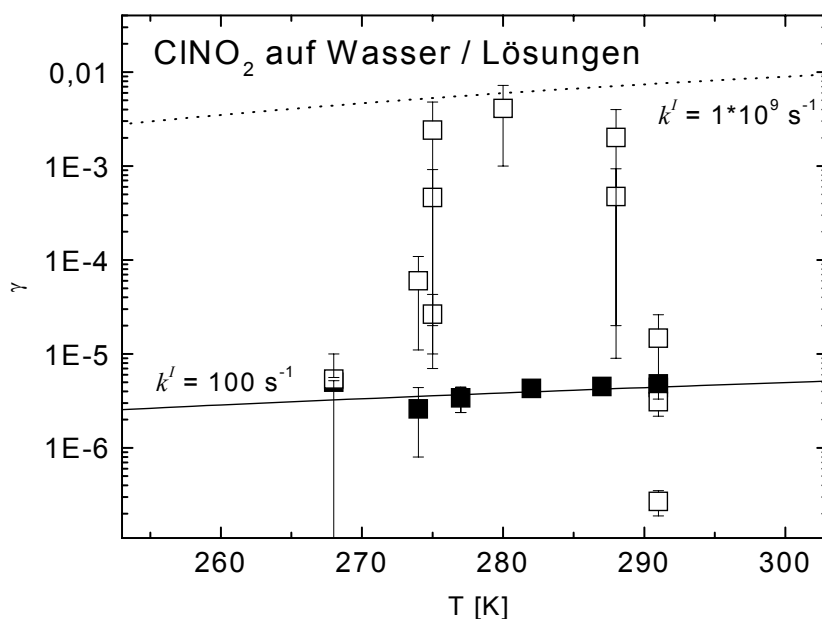
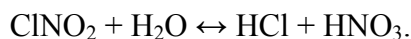


Abbildung 4-7: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für ClNO_2 auf Wasser (■) und wässrigen Lösungen (□). Für wässrige Lösungen wurden nur die Werte bei höchsten und niedrigsten Konzentrationen aufgeführt.

Anhand der Messergebnisse lässt sich eine schwache mit der Temperatur zunehmende Aufnahme von Nitrylchlorid auf Wasser erkennen. Dies wird auf einen mit der Temperatur steigenden Solvationsterm zurückgeführt.

Das Hydrolysegleichgewicht wird über intermediär gebildetes $\text{NO}_2^+ + \text{OH}^-$ beschrieben nach



Zu diesem Gleichgewicht verläuft parallel noch die Reaktion in der flüssigen Phase mit den gelösten Ionen. Bei der Aufnahme von ClNO_2 auf Lösungen fällt die unterschiedliche Reaktivität mit den verschiedenen gelösten Substanzen auf. Die Volumenreaktion von ClNO_2 mit Iodid ist, wie auch schon bei Ozon beobachtet, die schnellste, wobei für die Geschwindigkeitskonstante ein diffusionskontrollierter Wert von $k = 10^9 \text{ s}^{-1}$ eingesetzt wurde, um den Messwert zu erhalten. Bei Bromid ist die Reaktion um Größenordnungen langsamer. In NaNO_2 -Lösungen wird Nitrylchlorid schlechter als auf Halogenidlösungen aufgenommen, da durch die Reaktion von Nitrit mit dem intermediär gebildeten NO_2^+ zu N_2O_4 das Dissoziationsgleichgewicht von ClNO_2 durch die zugesetzten Nitrit-Ionen über die Bildung des Chlorid-Ions verschoben wird.

In Tabelle 4-12 sind die erhaltenen Fundamentalkoeffizienten aufgeführt.

Tabelle 4-12: Empfohlene Parameter zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von ClONO_2 auf verschiedenen Oberflächen

	Substrat	Wert
α	Wasser	0,1
K_H (298 K) [M atm^{-1}]	Wasser	$3,5 \cdot 10^{-2}$
$A_{\text{sol}} \cdot L$ [m s^{-1}] / $\Delta H_{\text{sol}}/R$ [K]	Wasser	$4 \cdot 10^4 / 3000$
k' [s^{-1}]	Wasser	100
κ_{srx} [s^{-1}]	Wasser	0
r [nm]		0,16

4.8 ClONO_2

Chlornitrat, ClONO_2 , wird auf verschiedenen Oberflächen aufgenommen. Die in Tabelle 4-13 aufgeführten Ergebnisse für den Aufnahmekoeffizienten wurden in dieser Arbeit zur Parametrisierung verwendet, für weitere Details siehe 7.9.

Tabelle 4-13: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von ClONO_2 auf verschiedenen Oberflächen. Experimentelle Details finden sich im Anhang in Kapitel 7.9.

Substrat (a [μm])	T [K]	γ_{obs}	Referenz
Eis	180...200	$(3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	Oppliger <i>et al.</i> 1997
Eis	185	$(9 \pm 2) \cdot 10^{-3}$	Tolbert <i>et al.</i> 1987
Eis	185	$> 0,02$	Barone <i>et al.</i> 1997
Eis	188	$> 0,03$	Chu <i>et al.</i> 1993a
Eis	195	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	Zhang <i>et al.</i> 1994
Eis	196	$(5^{+5}_{-4}) \cdot 10^{-3}$	Leu <i>et al.</i> 1991
Eis	200	$0,3(+0,7/-0,1)$	Hanson, Ravishankara 1992a
Eis	200	0,06	Leu 1988
Eis + HCl	188	$0,27 \pm 0,19$	Chu <i>et al.</i> 1993a
Eis + HCl	202	$> 0,2$	Abbatt und Molina 1992a
0,2 mol-% HCl in Eis	200	0,1	Leu 1988
> 2 mol-% HCl in Eis	200	$0,27^{+0,73}_{-0,13}$	Leu 1988
HBr-dotiertes Eis	201	$\geq 0,3$	Hanson, Ravishankara 1992b
HBr-dotiertes Eis	180	$0,56 \pm 0,11$	Allanic <i>et al.</i> 2000
HBr-dotiertes Eis	200	$0,56 \pm 0,11$	Allanic <i>et al.</i> 2000
HI-dotiertes Eis	200	$0,30 \pm 0,02$	Allanic <i>et al.</i> 2000
Eis + HF, ($2 \leq a \leq 10$)	201	$\leq 0,01$	Hanson, Ravishankara 1992b

3:1 H ₂ O/HNO ₃ (l)	185	$(3\pm 2)\cdot 10^{-3}$	Zondlo <i>et al.</i> 1998
NAT	200	$(6\pm 2)\cdot 10^{-3}$	Hanson und Ravishankara 1991
NAT, RF 25 %	191	$2\cdot 10^{-3}$	Hanson und Ravishankara 1993
NAT, RF 50 %	194	$5\cdot 10^{-4}$	Hanson und Ravishankara 1993
NAT, RF 90 %	198	$3\cdot 10^{-4}$	Hanson und Ravishankara 1993
NAT	191	$(2\pm 0,8)\cdot 10^{-3}$	Hanson, Ravishankara 1992a
NAT	211	$8\cdot 10^{-3}$	Hanson, Ravishankara 1992a
55,2 % HNO ₃	196	$9,9\cdot 10^{-6}$	Leu <i>et al.</i> 1991
NAT	196	$1\cdot 10^{-3}$	Leu <i>et al.</i> 1991
38 w% HNO ₃	196	$1,1\cdot 10^{-3}$	Leu <i>et al.</i> 1991
NAT (100 % RF)	195	$(2\pm 0,3)\cdot 10^{-3}$	Zhang <i>et al.</i> 1994
NAT , H ₂ O-reich	202	$(2\pm 1)\cdot 10^{-3}$	Abbatt und Molina 1992a
NAT , HNO ₃ -reich	202	$(5\pm 2,5)\cdot 10^{-5}$	Abbatt und Molina 1992a
NAT/NAD (5 %RF)	185	$(5\pm 3)\cdot 10^{-4}$	Barone <i>et al.</i> 1997
NAT/NAD (100 %RF)	185	$(7\pm 3,5)\cdot 10^{-3}$	Barone <i>et al.</i> 1997
NAT +HCl	200	0,3(+0,7/-0,1)	Hanson und Ravishankara 1991
NAT + HCl	191...211	> 0,3	Hanson, Ravishankara 1992a
NAT + HCl (90 % RF)	191	0,23	Hanson und Ravishankara 1993
NAT + HCl (30 % RF)	197	0,03	Hanson und Ravishankara 1993
NAT + HCl	196	0,27±0,04	Leu <i>et al.</i> 1991
NAT + HCl (HNO ₃ -reich)	202	0,003...> 0,2	Abbatt und Molina 1992a
NAT + HCl (H ₂ O-reich)	202	≥ 0,2	Abbatt und Molina 1992a
NAT + HBr	201	≥ 0,3	Hanson, Ravishankara 1992b
90 % H ₂ SO ₄ (s)	191,5	$2\cdot 10^{-3}$	Hanson und Ravishankara 1993
30 % H ₂ SO ₄ (s)	196	$2\cdot 10^{-3}$	Hanson und Ravishankara 1993
16% H ₂ SO ₄ (s)	200	$5\cdot 10^{-4}$	Hanson und Ravishankara 1993
7% H ₂ SO ₄ (s)	205	$1\cdot 10^{-4}$	Hanson und Ravishankara 1993
SAT + HCl	192	0,13	Hanson und Ravishankara 1993
SAT + HCl	205	$2,4\cdot 10^{-4}$	Hanson und Ravishankara 1993
SAM* (84 % H ₂ SO ₄ (s))	210	$\leq 2\cdot 10^{-4}$	Zhang <i>et al.</i> 1995a
SAT (100 % RF) (s)	195	$(1,6\pm 0,4)\cdot 10^{-2}$	Zhang <i>et al.</i> 1994
SAT (0,8 % RF) (s)	205	$(5\pm 1,3)\cdot 10^{-4}$	Zhang <i>et al.</i> 1994

SAT (RF = 100 %)+ HCl	190	$\geq 0,3$	Zhang <i>et al.</i> 1994
SAT (RF = 100 %) + HCl	195	0,12	Zhang <i>et al.</i> 1994
SAT (RF = 0,7 %) + HCl	195	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Zhang <i>et al.</i> 1994
SAT + HCl	206	10^{-3}	Zhang <i>et al.</i> 1994
40 % H ₂ SO ₄	218	$6,4 \cdot 10^{-2}$	Hanson, Ravishankara 1991a
60 % H ₂ SO ₄	215	$3,1 \cdot 10^{-3}$	Hanson, Ravishankara 1991a
60 % H ₂ SO ₄	263	$2 \cdot 10^{-3}$	Hanson, Ravishankara 1991a
65 % H ₂ SO ₄	215	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Hanson, Ravishankara 1991a
70 % H ₂ SO ₄	220	$3,9 \cdot 10^{-4}$	Hanson, Ravishankara 1991a
75 % H ₂ SO ₄	230	$1,9 \cdot 10^{-4}$	Hanson, Ravishankara 1991a
47% H ₂ SO ₄	202	$(3,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-2}$	Hanson und Ravishankara 1994
57,5% H ₂ SO ₄	202	$(6,1 \pm 2) \cdot 10^{-3}$	Hanson und Ravishankara 1994
65% H ₂ SO ₄	202	$(9,3 \pm 3) \cdot 10^{-4}$	Hanson und Ravishankara 1994
39 % H ₂ SO ₄	229	$(5,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-2}$	Robinson <i>et al.</i> 1997
39 % H ₂ SO ₄	259	$(2,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	Robinson <i>et al.</i> 1997
59 % H ₂ SO ₄	241	$(3,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	Robinson <i>et al.</i> 1997
65% H ₂ SO ₄	212	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Zhang <i>et al.</i> 1995a
36,5 % H ₂ SO ₄	203	0,113	Hanson 1998
36,5 % H ₂ SO ₄	230	0,086	Hanson 1998
45 % H ₂ SO ₄	203	0,053	Hanson 1998
45 % H ₂ SO ₄	230	0,038	Hanson 1998
55 % H ₂ SO ₄	203	0,011	Hanson 1998
75 % H ₂ SO ₄	200	$(2,5 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	Hanson 1998
75 % H ₂ SO ₄	230	$1,1 \cdot 10^{-4}$	Hanson 1998
75 % H ₂ SO ₄	270	$1,6 \cdot 10^{-4}$	Hanson 1998
65 % H ₂ SO ₄	210	$(2,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-3}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988a
75 % H ₂ SO ₄	230	$(3 \pm 1,5) \cdot 10^{-4}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988a
50 % H ₂ SO ₄	223	0,01	Williams <i>et al.</i> 1994
65 % H ₂ SO ₄	223	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Williams <i>et al.</i> 1994
75 % H ₂ SO ₄	223	$1,5 \cdot 10^{-4}$	Williams <i>et al.</i> 1994
60 % H ₂ SO ₄ ($0,1 \leq a \leq 0,7$)	250	$\leq 2 \cdot 10^{-3}$	Hanson und Lovejoy 1995
50 % H ₂ SO ₄	198	$(2 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$	Zhang <i>et al.</i> 1994a

60 % H ₂ SO ₄	205	$(2,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	Zhang <i>et al.</i> 1994a
65 % H ₂ SO ₄	211	$(7,5 \pm 2,5) \cdot 10^{-4}$	Zhang <i>et al.</i> 1994a
70 % H ₂ SO ₄	218	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	Zhang <i>et al.</i> 1994a
96 % H ₂ SO ₄	295	$(3,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	Rossi <i>et al.</i> 1987
65 % H ₂ SO ₄ + $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ % HCl	210	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988a
40 % H ₂ SO ₄ (+HCl (g))	218	0,02	Hanson, Ravishankara 1991a
60 % H ₂ SO ₄ (+HCl (g))	215	$2 \cdot 10^{-4}$	Hanson, Ravishankara 1991a
65 % H ₂ SO ₄ (+HCl (g))	215	$< 1 \cdot 10^{-4}$	Hanson, Ravishankara 1991a
70 % H ₂ SO ₄ (+HCl (g))	220	$< 2 \cdot 10^{-5}$	Hanson, Ravishankara 1991a
75 % H ₂ SO ₄ (+HCl (g))	230	$< 2 \cdot 10^{-5}$	Hanson, Ravishankara 1991a
49 % H ₂ SO ₄ + 10^{-5} M HCl	203	0,03	Hanson 1998
49 % H ₂ SO ₄ + 10^{-3} M HCl	203	0,13	Hanson 1998
49 % H ₂ SO ₄ + 0,01 M HCl, ($a = 0,08$)	240	0,4	Hanson 1998
54 % H ₂ SO ₄ + $2 \cdot 10^{-7}$ mbar HCl	200	0,02	Zhang <i>et al.</i> 1994a
54 % H ₂ SO ₄ + $2 \cdot 10^{-6}$ mbar HCl	200	0,19	Zhang <i>et al.</i> 1994a
50% H ₂ SO ₄ + HCl (Überschuss)	197	$0,12 \pm 0,06$	Zhang <i>et al.</i> 1994a
55 % H ₂ SO ₄ + HCl (Überschuss)	201	$(4 \pm 1,2) \cdot 10^{-2}$	Zhang <i>et al.</i> 1994a
60 % H ₂ SO ₄ + HCl (Überschuss)	205	$(9,5 \pm 3,2) \cdot 10^{-3}$	Zhang <i>et al.</i> 1994a
65 % H ₂ SO ₄ + HCl (Überschuss)	211	$(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	Zhang <i>et al.</i> 1994a
60 % H ₂ SO ₄ + HCl ($0,1 \leq a \leq 0,7$)	250	$\leq 8 \cdot 10^{-3}$	Hanson und Lovejoy 1995
2,3 M HCl, 49...60% H ₂ SO ₄	203...233	$(5,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$	Elrod <i>et al.</i> 1995
43/8,2·10 ⁻² % H ₂ SO ₄ /HCl	194	0,3	Elrod <i>et al.</i> 1995
47/1,4·10 ⁻² % H ₂ SO ₄ /HCl	196	0,3	Elrod <i>et al.</i> 1995
51/2,4·10 ⁻³ % H ₂ SO ₄ /HCl	198	0,3	Elrod <i>et al.</i> 1995
55,2/3,0·10 ⁻⁴ % H ₂ SO ₄ /HCl	201	0,3	Elrod <i>et al.</i> 1995

* SAM : Schwefelsäure-Monohydrat, H₂SO₄*H₂O

Eine Darstellung der erhaltenen Aufnahmekoeffizienten findet sich in Abbildung 4-8.

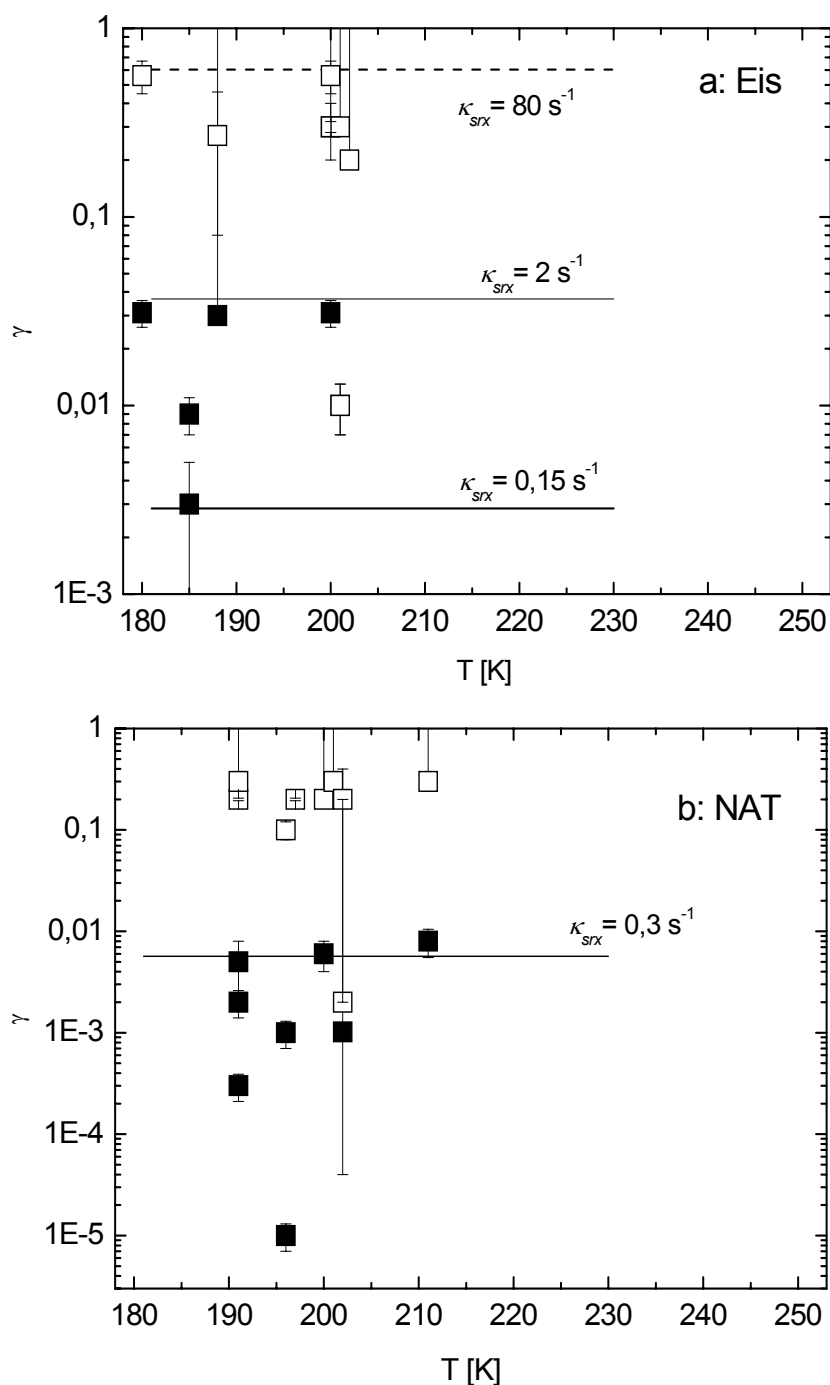


Abbildung 4-8: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für ClONO_2 auf a) Eis- und b) NAT-oberflächen. Symbole: reine (■) und dotierte Oberflächen (□).

Auf reinen Eisoberflächen wird wiederum die Reaktionskonstante variiert. Dabei reicht das Spektrum von $\kappa_{\text{srx}} = 0,15 \dots 2 \text{ s}^{-1}$. Hiermit lassen sich alle Messwerte gut darstellen. In Gegenwart reaktiver Spezies erhöht sich auch die Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit. So werden für die Reaktion mit HCl je nach Konzentration von gefrorener 0,2 M HCl-Lösung bis 2 M HCl $\kappa_{\text{srx}} = 6 \dots 20 \text{ s}^{-1}$ erhalten. Die Reaktion mit HBr verläuft schneller ($\kappa_{\text{srx}} \sim 80 \text{ s}^{-1}$), ebenso die mit HI mit $\kappa_{\text{srx}} = 80 \text{ s}^{-1}$. Die Reaktion mit HF ist hingegen langsamer. Hier liefert ein Wert von $\kappa_{\text{srx}} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ Übereinstimmung zwischen Parametrisierung und

Experiment. Diese Werte erscheinen auch chemisch sinnvoll, da HBr in vielen Reaktionen als der reaktivste Halogenwasserstoff auftritt.

Auf gefrorenen $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Oberflächen mit der Zusammensetzung von NAT zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit von dem Wassergehalt der Oberfläche sowie der umgebenden Gasphase. Bei zunehmender Luftfeuchtigkeit nimmt auch die Reaktivität zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass für die Hydrolyse genug H_2O zur Verfügung stehen muss. Da die Diffusion langsam ist, muss sich dieses Wasser an der Oberfläche befinden. Die Geschwindigkeitskonstanten sind durchweg niedriger als auf reinem Eis. Unter Zusatz reaktiver Substanzen erhöht sich wiederum κ_{srX} . Die Größenordnungen sind die gleichen wie auf Eis.

Da die Messungen auf flüssigen und gefrorenen Schwefelsäureoberflächen sehr unsystematisch sind, lassen sich nur qualitative Aussagen zu den Einflüssen treffen, die durch Experimente genauer untersucht werden müssten. Auf SAT ist wie auf NAT eine Abhängigkeit von der relativen Feuchte zu erkennen, da auch hier die Hydrolyse der wichtigste Abbauprozess ist. Es gilt tritt das gleiche Verhalten auf wie bei NAT-Oberflächen, jedoch scheinen die absoluten Werte etwas niedriger zu liegen, da die Schwefelsäure als stärkere Säure die Salpetersäuredissoziation zurückdrängt. Die niedrigsten Werte auf gefrorenen Schwefelsäureoberflächen wurden von Zhang *et al.* (1994) für die SAM-Oberfläche (Schwefelsäure Monohydrat, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) erhalten. Hierbei beträgt der Schwefelsäuregehalt der festen Phase 84 % H_2SO_4 , so dass nicht genug Wassermoleküle für die Hydrolyse zur Verfügung stehen.

Auf flüssigen Schwefelsäureoberflächen ist der zu variierende Parameter das Produkt $\kappa_{\text{sol}} \cdot L$. Dies ist stark abhängig vom Gehalt der Schwefelsäure. Je stärker konzentriert die Säure ist, desto geringer ist sein Wert. Dies ist qualitativ durch veränderte Reaktivität und Viskosität zu erklären, da sich Chlornitrat und die Solvatmoleküle einander nähern müssen. Eine Reaktivitätserhöhung durch Halogenwasserstoffe wird nur erhalten, sofern die Konzentration des Reaktionspartners im Überschuss vorliegt und stärker, je höher konzentriert die Schwefelsäure ist.

Für die Parametrisierung der Aufnahme von Chlornitrat auf verschiedenen Oberflächen werden damit die in Tabelle 4-14 folgenden Werte empfohlen.

Tabelle 4-14: Empfohlene Parameter zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von ClONO_2 auf verschiedenen Oberflächen

	Substrat	Wert
α	Eis	1
K_{H} [M atm^{-1}]	Eis	≈ 0
L [m]	Eis	1 (n.s.)
k' [s^{-1}]	Eis	≈ 0
κ_{srX} [s^{-1}]	Eis	2* (vgl. Text)
α	NAT	1
K_{H} [M atm^{-1}]	NAT	≈ 0

L [m]	NAT	1 (n.s.)
k' [s ⁻¹]	NAT	≈ 0
κ_{SRX} [s ⁻¹]	NAT	0,3 (vgl. Text)
r [nm]		0,18

* abhängig von der Oberflächendotierung

4.9 NH_3

Für die Aufnahme von Ammoniak, NH_3 , wurden die in Tabelle 4-15 aufgeführten Ergebnisse erhalten, die in Abschnitt 7.10 noch genauer aufgeschlüsselt sind.

Tabelle 4-15: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von NH_3 auf verschiedenen Oberflächen. Experimentelle Details finden sich im Anhang in Kapitel 7.10.

Substrat	T [K]	γ_{obs}	Referenz
Wasser	275	$0,11 \pm 0,03$	Carstens <i>et al.</i> 1996
Wasser	298	$0,04 \pm 0,01$	Carstens <i>et al.</i> 1996
Wasser	326	0,015	Carstens <i>et al.</i> 1996
Wasser	290	$(9,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-2}$	Ponche <i>et al.</i> 1993
Wasser, pH 0*	291	$(9 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	Shi <i>et al.</i> 1999
Wasser, pH 6*	291	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	Shi <i>et al.</i> 1999
Wasser, pH 8*	291	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-2}$	Shi <i>et al.</i> 1999
Wasser, pH 10*	291	$(7 \pm 3) \cdot 10^{-3}$	Shi <i>et al.</i> 1999
Wasser, pH 13*	291	$(7 \pm 3) \cdot 10^{-3}$	Shi <i>et al.</i> 1999
Wasser	299	$0,06^{+0,04}_{-0,02}$	Bongartz <i>et al.</i> 1995
Oxalsäurelösung	293	$(8,5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	Msibi <i>et al.</i> 1993
20 % H_2SO_4	250	0,8	Swartz <i>et al.</i> 1999
20 % H_2SO_4	282	0,3	Swartz <i>et al.</i> 1999
40 % H_2SO_4	285	0,8	Swartz <i>et al.</i> 1999
10 % H_2SO_4 (RF = 100 %)	290	0,1	Swartz <i>et al.</i> 1999
40 % H_2SO_4 (RF = 50 %)	290	0,5	Swartz <i>et al.</i> 1999
60 % H_2SO_4 (RF = 10 %)	290	1	Swartz <i>et al.</i> 1999
70 % H_2SO_4 (pH = -4)	285	1	Swartz <i>et al.</i> 1999

* pH-Wert eingestellt mittels H_2SO_4 bzw. NaOH

In Abbildung 4-9 sind die gemessenen und die durch Anpassung ermittelten Aufnahmekoeffizienten wiedergegeben.

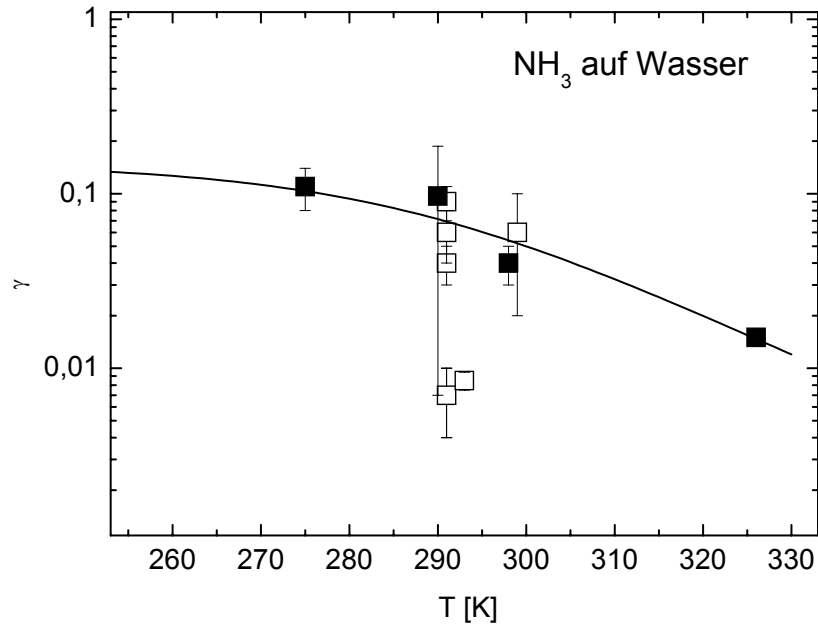
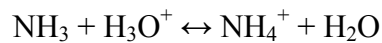


Abbildung 4-9: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für NH_3 auf Wasser (■) und wässrigen Lösungen (□).

Die für wässrige Lösungen parametrisierte Kurve in Abbildung 4-9 wurde mit dem in Tabelle 4-16 aufgeführten Datensatz erhalten. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Parametrisierung ist nicht in jedem Fall zu erzielen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Aufnahme von Ammoniak auf wässrigen Partikeln über die Löslichkeit sehr stark vom pH-Wert abhängt. Dies wird deutlich, wenn man die Studien von Shi *et al.* (1999) und Swartz *et al.* (1999) auf Schwefelsäure betrachtet. Die Löslichkeit nimmt mit dem pH-Wert ab, da das Gleichgewicht direkt von H^+ abhängt nach



Daher ist es mit dem vorliegenden Datensatz nicht möglich, alle auftretenden Prozesse in einer Parametrisierung zur Übereinstimmung zu bringen.

Tabelle 4-16: Empfohlene Parameter zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von NH_3 auf Wasser

	Substrat	Wert
α	Wasser	0,15
$K_{\text{H}}(298 \text{ K}) [\text{M atm}^{-1}] / \Delta H_{\text{H}}/R [\text{K}]$	Wasser	56 / 4150
$A_{\text{sol}} \cdot L [\text{m s}^{-1}] / \Delta H_{\text{sol}}/R [\text{K}]$	Wasser	$7 \cdot 10^{-9} / -6500$
$k^{\text{I}} [\text{s}^{-1}]$	Wasser	$2 \cdot 10^5$
$\kappa_{\text{srx}} [\text{s}^{-1}]$	Wasser	0
$r [\text{nm}]$		0,10

4.10 Ozon

Die Wechselwirkung von Ozon, O₃, mit verschiedenen Oberflächen wurde bereits exemplarisch für die allgemeine Vorgehensweise in Kapitel 3 vorgestellt, so dass an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen werden soll.

4.11 OH

Die Wechselwirkung des Hydroxylradikals mit kondensierten Phasen ist in den in Tabelle 4-17 aufgeführten Studien untersucht worden.

Tabelle 4-17: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von OH auf verschiedenen Oberflächen. Experimentelle Details finden sich im Anhang in Kapitel 7.12.

Substrat	T [K]	γ_{obs}	Referenz
Eis	205...230	$(3 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	Cooper und Abbatt 1996
Eis	253	$\geq 0,4$	Gershenzon <i>et al.</i> 1986*
Eis + HCl	220	$> 0,2$	Cooper und Abbatt 1996
NAT	220...228	$> 0,2$	Cooper und Abbatt 1996
Wasser	275	$3,5 \cdot 10^{-3}$	Hanson <i>et al.</i> 1992
Wasser, pH 1	293	$(8,2 \pm 2,6) \cdot 10^{-3}$	Takami <i>et al.</i> 1998
Wasser, pH 5,6	293	$(4,2 \pm 2,8) \cdot 10^{-3}$	Takami <i>et al.</i> 1998
Wasser, pH 11	293	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	Takami <i>et al.</i> 1998
45 % H ₂ SO ₄	220	$> 0,2$	Cooper und Abbatt 1996
45 % H ₂ SO ₄	298	$> 0,2$	Cooper und Abbatt 1996
96 % H ₂ SO ₄	220	$> 0,2$	Cooper und Abbatt 1996
96 % H ₂ SO ₄	298	$> 0,2$	Cooper und Abbatt 1996
28 % H ₂ SO ₄	248	$\geq 0,08$	Hanson <i>et al.</i> 1992
96 % H ₂ SO ₄	298	$4,9 \cdot 10^{-4}$	Baldwin und Golden 1979

* zitiert in IUPAC 2001

Für die Messungen der Wechselwirkung von OH mit den aufgeführten Oberflächen ergibt sich das in Abbildung 4-10 folgende Bild:

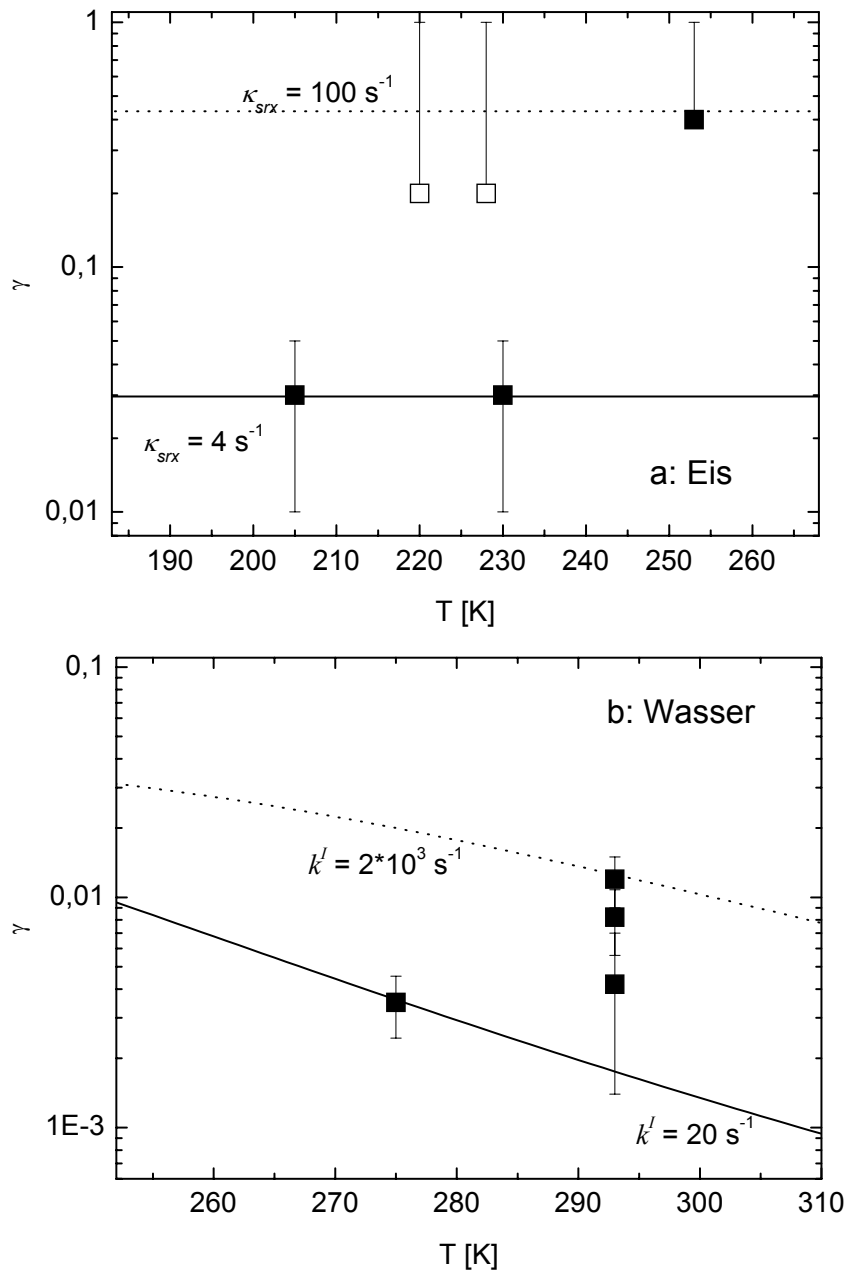


Abbildung 4-10: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für OH auf a) Eis, b) Wasser.

Auf festen Oberflächen liegen Untersuchungen auf reinen Eisoberflächen sowie auf Eis mit Zusatz reaktiver Substanzen vor. Unter letzteren kann auch NAT verstanden werden. Eine Anpassung der Oberflächenreaktionskonstanten erfolgt zu $\kappa_{srx} = 4 \text{ s}^{-1}$ für Eis bzw. $\kappa_{srx} \geq 100 \text{ s}^{-1}$ für dotierte Oberflächen. Daraus resultieren die beiden abgebildeten Kurven. Der Wert für reaktive Oberflächen ist, da bei den angegebenen Untersuchungen lediglich Untergrenzen berichtet werden, ebenfalls nur als Untergrenze bestimmbar.

Auf flüssigen Oberflächen fällt die Abhängigkeit vom pH-Wert auf, die von Takami *et al.* (1998) von pH = 1...11 variiert wurde. Für neutrale Lösungen werden die niedrigsten k' -Werte erhalten, für sowohl basische als auch saure Lösungen die höchsten. Die wichtigsten Reaktionen in dem vorliegenden System sind die Reaktion mit HSO_4^- und das Gleichgewicht $\text{OH} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$ (Buxton *et al.* 1988), die beide pH-abhängig sind.

Da die Partikel in der Atmosphäre selten neutral sind, sollte also mit den höheren Prozesskonstanten gerechnet werden. Vor diesem Hintergrund ist auch die Studie von Hanson *et al.* (1992) zu sehen, die Untersuchungen auf reinem Wasser durchführten, bei dem keine Abreaktionsmöglichkeit besteht. Dies tritt zwar in der Atmosphäre nicht auf, kann aber für die hier erhaltene Parametrisierung als Untergrenze einbezogen werden.

Auf Schwefelsäure wurden jeweils Untergrenzen für die Aufnahmekoeffizienten erhalten, so dass hier auf eine Abbildung verzichtet wurde, da die Spannweite der Bedingungen der wenigen Experimente zu groß ist.

Die parametrisierten Kurven in Abbildung 4-10 wurden mit dem Datensatz in Tabelle 4-18 erhalten.

Tabelle 4-18: Empfohlene Parameter zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von OH auf verschiedenen Oberflächen

	Substrat	Wert
α	Eis	1
K_H [M atm ⁻¹]	Eis	≈ 0
L [m]	Eis	1 (n.s.)
k' [s ⁻¹]	Eis	≈ 0
κ_{SRX} [s ⁻¹]	Eis	4*
α	NAT	1
K_H [M atm ⁻¹]	NAT	≈ 0
L [m]	NAT	1 (n.s.)
k' [s ⁻¹]	NAT	≈ 0
κ_{SRX} [s ⁻¹]	NAT	100
α	Wasser	0,1
K_H (298 K) [M atm ⁻¹] / $\Delta H_H/R$ [K]	Wasser	30 / 4500
$\kappa_{\text{sol}} \cdot L$ [m s ⁻¹]	Wasser	10
k' [s ⁻¹]	Wasser	150 [#]
κ_{SRX} [s ⁻¹]	Wasser	0
r [nm]		0,05

* abhängig von der Dotierung, # abhängig vom pH-Wert

4.12 HO₂

Für die Wechselwirkung von HO₂ mit kondensierten Oberflächen wurden die folgenden Ergebnisse erhalten.

Tabelle 4-19: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von HO₂ auf verschiedenen Oberflächen. Experimentelle Details finden sich im Anhang in Kapitel 7.13.

Substrat (a [μm])	T [K]	Wert	Referenz
Eis	223	$0,025 \pm 0,005$	Cooper und Abbatt 1996
Wasser	275	$> 0,01$	Hanson <i>et al.</i> 1992
LiNO ₃ -Lösung ($0,02 \leq a \leq 0,05$) + Cu ^{II}	293	$0,94 \pm 0,5$	Mozurkewich <i>et al.</i> 1987
NH ₄ HSO ₄ -Lsg. ($0,02 \leq a \leq 0,05$) + Cu ^{II}	293	$0,40 \pm 0,21$	Mozurkewich <i>et al.</i> 1987
55 % H ₂ SO ₄	223	$0,055 \pm 0,020$	Cooper und Abbatt 1996
55 % H ₂ SO ₄ + 0,1 M CuSO ₄	223	$> 0,2$	Cooper und Abbatt 1996
80 % H ₂ SO ₄	243	$> 0,1$	Gershenzon <i>et al.</i> 1995
96 % H ₂ SO ₄	243	$> 0,2$	Gershenzon <i>et al.</i> 1995
28 % Schwefelsäure	249	$> 0,05$	Hanson <i>et al.</i> 1992

Den Vergleich von gemessenen Werten und parametrisierten Aufnahmekoeffizienten zeigt Abbildung 4-11.

Die Aufnahme auf Eis kann durch Parameter in der Größenordnung auch anderer Spezies beschrieben werden. Da nur ein Wert vorliegt, wurde auf eine Abbildung verzichtet. Wie zu erwarten war, wird die Aufnahme nur durch die Oberflächenreaktionskonstante bestimmt.

Auf reinem Wasser ist lediglich eine Untersuchung durchgeführt wurden, die nur eine Untergrenze liefert. Unter Zusatz reaktiver Substanzen wie Cu^{II}-Ionen wird HO₂ sehr effizient oxidiert (Cabelli *et al.* 1987), so dass die Aufnahme nahezu unlimitiert geschieht. Eine Beurteilung der aufnahmebestimmenden Prozesse ist jedoch schwierig, da für $k' \geq 10^5 \text{ s}^{-1}$ die Aufnahme nicht mehr sensitiv auf diesen Parameter ist. Da die Reaktion so effizient verläuft, wurde in Tabelle 4-20 eine Geschwindigkeitskonstante in der Größenordnung der Diffusionskontrolle eingesetzt.

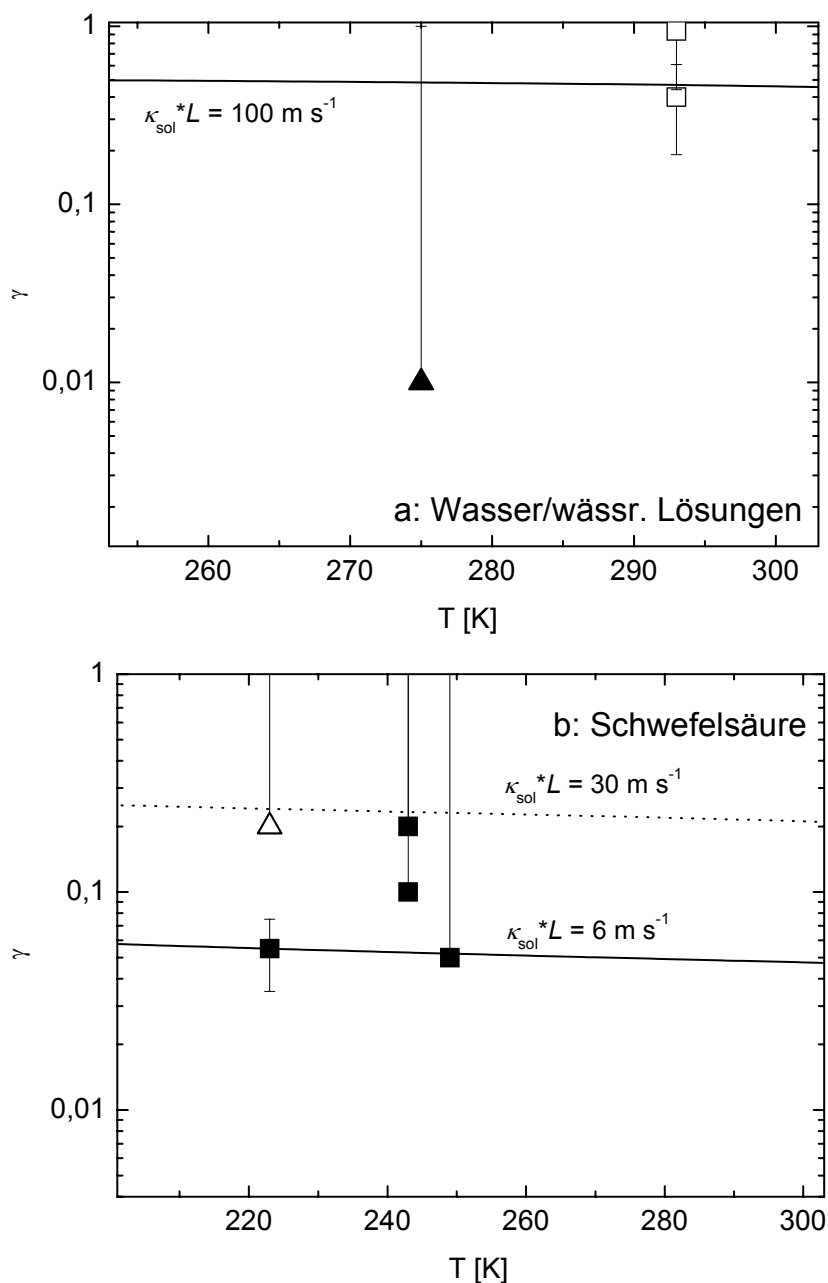


Abbildung 4-11: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für HO_2 auf a) Wasser/ wässrigen Lösungen, b) Schwefelsäure. Offene Symbole: Zusatz von Reaktanden.

Auf Schwefelsäurelösungen nimmt die Solvatationskonstante mit steigendem Säuregehalt leicht zu. Dies ist trotz größerer Viskosität auf eine erhöhte Reaktivität zurückzuführen, was durch eine Oxidation von HO_2 durch Schwefelsäure erklärt werden kann. Für 55 %ige Säure wird $\kappa_{\text{sol}}^* L = 6 \text{ m s}^{-1}$, für 80% $\kappa_{\text{sol}}^* L = 30 \text{ m s}^{-1}$ erhalten. Die Aufnahme ist nicht sensitiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit in der flüssigen Phase.

Somit werden die in Tabelle 4-20 dargestellten Fundamentalkoeffizienten für die Modellrechnungen von HO_2 in Wechselwirkung mit kondensierten Oberflächen empfohlen.

Tabelle 4-20: Empfohlene Parameter zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von HO_2 auf verschiedenen Oberflächen

	Substrat	Wert
α	Eis	1
K_{H} [M atm^{-1}]	Eis	≈ 0
L [m]	Eis	1 (n.s.)
k' [s^{-1}]	Eis	≈ 0
κ_{SFX} [s^{-1}]	Eis	2,5
α	Wasser	1
K_{H} (298 K) [M atm^{-1}] / $\Delta H_{\text{H}}/R$ [K]	Wasser	$4 \cdot 10^3 / 5900$
$\kappa_{\text{sol}} \cdot L$ [m s^{-1}]	Wasser	100
k' [s^{-1}]	Wasser	$1 \cdot 10^9$ (n.s.) *
κ_{SFX} [s^{-1}]	Wasser	0
α	Schwefelsäure	1
K_{H} [M atm^{-1}]	Schwefelsäure	$4 \cdot 10^3 / 5900$
$\kappa_{\text{sol}} \cdot L$ [m s^{-1}]	Schwefelsäure	10
k' [s^{-1}]	Schwefelsäure	n.s. *
κ_{SFX} [s^{-1}]	Schwefelsäure	0
r [nm]		0,10

* n.s. = nicht sensitiv

4.13 H_2O_2

Die Wechselwirkung von H_2O_2 mit kondensierten Partikeln ist bis dato nicht sehr intensiv untersucht worden. Die Ergebnisse der Studie von Worsnop *et al.* (1989) werden in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 4-21: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von H_2O_2 auf Wasser. Experimentelle Details finden sich im Anhang in Kapitel 7.15.

Substrat	T [K]	γ_{obs}	Referenz
Wasser	260	$0,35 \pm 0,1$	Worsnop <i>et al.</i> 1989
Wasser	273	$0,18 \pm 0,02$	Worsnop <i>et al.</i> 1989
Wasser	291	$0,132 \pm 0,016$	Worsnop <i>et al.</i> 1989

Trägt man die Werte grafisch auf, so ergibt sich Abbildung 4-12.

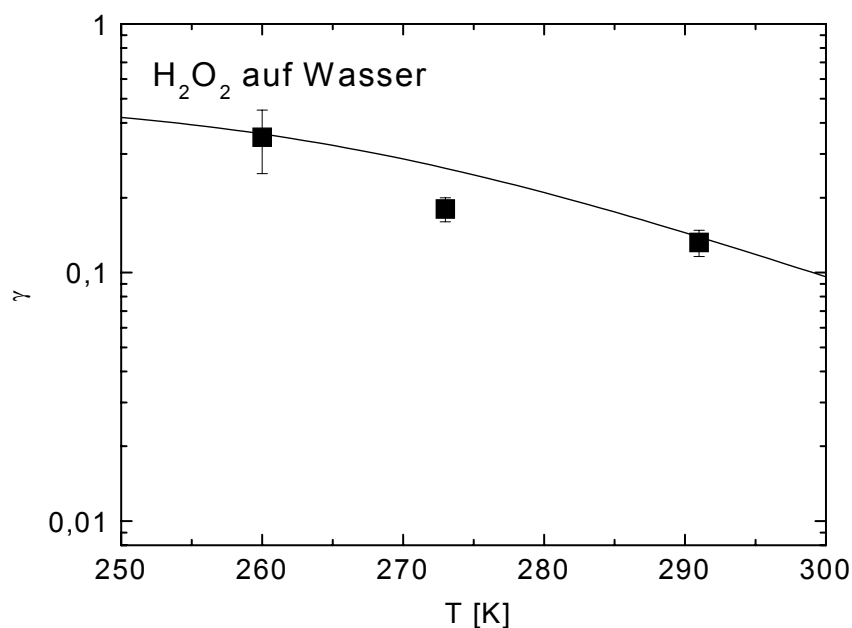


Abbildung 4-12: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für H_2O_2 auf Wasser.

Bei dem geringen Datensatz ist eine Parametrisierung mit großer Unsicherheit behaftet. Für die Modellierung der Temperaturabhängigkeit wurde die in Tabelle 4-22 aufgeführte Solvationskonstante mit entsprechender Temperaturabhängigkeit in flüssiger Phase erhalten. Die Aufnahme von H_2O_2 ist nicht sensitiv auf die Reaktion in der flüssigen Phase. Nach Worsnop *et al.* (1989) ist jedoch das physisorbierte H_2O_2 -Molekül starr orientiert und wandert nur langsam in die flüssige Phase. Auch ist es unreaktiv gegenüber den reinen Wassertropfen, so dass eine geringe Reaktivität bei hoher Löslichkeit zu erklären ist und somit die in Tabelle 4-22 aufgeführten Werte für die Parametrisierung empfohlen werden.

Tabelle 4-22: Empfohlene Parameter zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von H_2O_2 auf Wasser

	Substrat	Wert
α	Wasser	0,5
$K_{\text{H}}(298 \text{ K}) [\text{M atm}^{-1}] / \Delta H_{\text{H}}/R [\text{K}]$	Wasser	$8,3 \cdot 10^4 / 7400$
$A_{\text{sol}} \cdot L [\text{m s}^{-1}] / \Delta H_{\text{sol}}/R [\text{K}]$	Wasser	$4 \cdot 10^{-6} / -4500$
$k' [\text{s}^{-1}]$	Wasser	$1 \cdot 10^2 \text{ (n.s.)}^*$
$\kappa_{\text{srx}} [\text{s}^{-1}]$	Wasser	0
$r [\text{nm}]$		0,13

* n.s. = nicht sensitiv

4.14 SO₂

Die experimentellen Werte des Aufnahmekoeffizienten von SO₂ in Wasserpartikel wurden in Tabelle 4-23 zusammengestellt, weitere Details finden sich im Anhang in Abschnitt 7.16.

Tabelle 4-23: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von SO₂ auf wässrigen Oberflächen. Experimentelle Details finden sich im Anhang in Kapitel 7.16.

Substrat	T [K]	γ_{obs}	Referenz
Wasser	261	$0,11 \pm 0,02$	Worsnop <i>et al.</i> 1989
Wasser, pH > 7	283	0,11	Jayne <i>et al.</i> 1990
Wasser, pH < 3	283	$0,01 \pm 0,005$	Jayne <i>et al.</i> 1990
Wasser, pH = 11,2	291	$0,109 \pm 0,009$	Worsnop <i>et al.</i> 1989
Wasser, pH < 3	293	$< 2 \cdot 10^{-3}$	Shimono und Koda 1996
Wasser, pH 5,6	293	$7,7 \cdot 10^{-3}$	Shimono und Koda 1996
Wasser, pH = 13,2	293,5	$0,028 \pm 0,01$	Shimono und Koda 1996
Wasser	295	$(5,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$	Gardner <i>et al.</i> 1987
Wasser	298	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	Ponche <i>et al.</i> 1993
Wasser	298	$0,06^{+0,14}_{-0,03}$	Welter <i>et al.</i> 1991
Wasser	298	$> 0,02$	Tang und Lee 1987

Mit den oben angeführten Werten des Aufnahmekoeffizienten lässt sich die folgende Abbildung 4-13 erhalten.

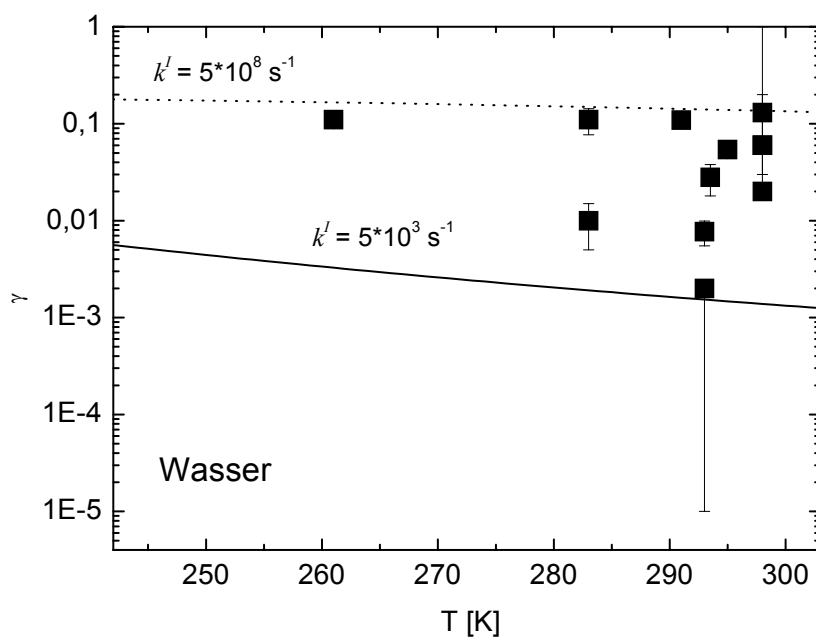
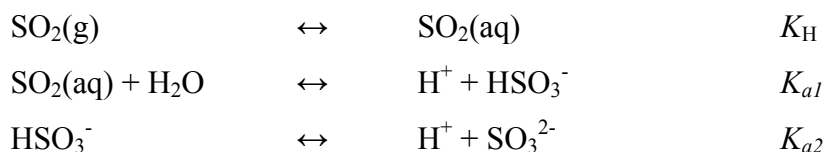


Abbildung 4-13: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für SO₂ auf Wasser.

Auffallend bei der Aufnahme von Schwefeldioxid in Wasser ist die Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung. Dies ist auf das Dissoziationsgleichgewicht zurückzuführen:



Eine effektive Henry-Konstante, die die Dissoziation berücksichtigt, berechnet sich nach

$$K_H^{\text{eff}} = K_H \cdot \left(1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

Damit ist klar ersichtlich, dass sich das Gleichgewicht mit zunehmendem pH-Wert auf die Eduktseite verschiebt und somit die effektive Henry-Konstante abnimmt. Eine Schwierigkeit besteht jedoch darin, dass der pH-Wert durch die Aufnahme von SO_2 herabgesetzt wird. Dies wiederum beeinflusst die weitere Aufnahme, da die Dissoziation vom pH-Wert abhängig ist. Es handelt sich also um ein selbst katalysiertes System, welches jedoch über gegenläufige Mechanismen verfügt.

Für die in dieser Arbeit angewendete Parametrisierung wird stets die physikalische Henry-Konstante verwendet, die ggf. durch nachgeschaltete Dissoziation modifiziert wird. Da die Gleichungen miteinander verknüpft sind, ist es genauso zweckmäßig, an Stelle einer effektiven Henry-Konstante die Reaktionskonstante für die Dissoziation mit dem pH-Wert zu erhöhen. Somit wurden im pH-Bereich $< 3 \dots > 11$ Werte $k^I = 5 \cdot 10^3 \dots 5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ eingesetzt und die Kurven mit den in der folgenden Tabelle aufgeführten Koeffizienten erhalten. Für neutrale Teilchen wird eine Geschwindigkeitskonstante $k^I = 10^6 \text{ s}^{-1}$ erhalten.

Tabelle 4-24: Empfohlene Parameter zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von SO_2 auf Wasser

	Substrat	Wert
α	Wasser	0,2
$K_H (298 \text{ K}) [\text{M atm}^{-1}] / \Delta H_H / R [\text{K}]$	Wasser	1,4 / 2900
$\kappa_{\text{sol}} \cdot L [\text{m s}^{-1}]$	Wasser	1000
$k^I [\text{s}^{-1}]$	Wasser	$1 \cdot 10^6$ (pH = 7)
$\kappa_{\text{rxn}} [\text{s}^{-1}]$	Wasser	0
$r [\text{nm}]$		0,12

4.15 HCl

Die Wechselwirkung von HCl mit kondensierten Oberflächen wurde in den in Tabelle 4-25 aufgelisteten Studien untersucht. Weitere Details finden sich im Anhang in Abschnitt 7.19.

Tabelle 4-25: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von HCl auf verschiedenen Oberflächen. Experimentelle Details finden sich im Anhang in Kapitel 7.19.

Substrat	T [K]	γ_{obs}	Referenz
Eisfilm	110	$\leq 4 \cdot 10^{-4}$	Barone <i>et al.</i> 1999
Eis	191	$\geq 0,3$	Hanson und Ravishankara 1992a
Eis	211	$\geq 0,3$	Hanson und Ravishankara 1992a
Eis	195	$> 0,2$	Leu 1988a
Eis	196	$0,04 \pm 0,02$	Leu <i>et al.</i> 1991
Eis	190	$0,31 \dots 0,34$	Flückiger <i>et al.</i> 1998
Eis (trockene Adsorption)	200	0,26	Flückiger <i>et al.</i> 1998
Eis (trockene Adsorption)	210	0,22	Flückiger <i>et al.</i> 1998
Eis (nasse Adsorption)	210	0,13	Flückiger <i>et al.</i> 1998
Wasser	262	0,24	Schweitzer <i>et al.</i> 2000
Wasser	281	0,13	Schweitzer <i>et al.</i> 2000
Wasser	274	$0,177 \pm 0,02$	Van Doren <i>et al.</i> 1990
Wasser	283	$0,135 \pm 0,02$	Van Doren <i>et al.</i> 1990
Wasser	294	$0,064 \pm 0,012$	Van Doren <i>et al.</i> 1990
Wasser	283	$0,15 \pm 0,02$	Watson <i>et al.</i> 1990
Wasser	295	$(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	Kirchner <i>et al.</i> 1990
NAT	191	$\geq 0,3$	Hanson und Ravishankara 1992a
45 w% HNO ₃	196	$(6 \pm 3) \cdot 10^{-3}$	Leu <i>et al.</i> 1991
NAT	196	$3,6 \cdot 10^{-5}$	Leu <i>et al.</i> 1991
57 w% HNO ₃	196	$< 9 \cdot 10^{-7}$	Leu <i>et al.</i> 1991
< 40 % H ₂ SO ₄	283	$0,15 \pm 0,03$	Watson <i>et al.</i> 1990
47 % H ₂ SO ₄	283	$0,104 \pm 0,012$	Watson <i>et al.</i> 1990
52 % H ₂ SO ₄	283	$0,079 \pm 0,006$	Watson <i>et al.</i> 1990
58 % H ₂ SO ₄	283	$0,004 \pm 0,006$	Watson <i>et al.</i> 1990
73 % H ₂ SO ₄	283	$0 \pm 0,004$	Watson <i>et al.</i> 1990
40 % H ₂ SO ₄	218 ± 3	$> 0,05$	Hanson und Ravishankara 1991a
60 % H ₂ SO ₄	215	$4 \cdot 10^{-4}$	Hanson und Ravishankara 1991a
65 % H ₂ SO ₄	215	$< 3 \cdot 10^{-5}$	Hanson und Ravishankara 1991a
70 % H ₂ SO ₄	220	$< 1 \cdot 10^{-5}$	Hanson und Ravishankara 1991a
65% H ₂ SO ₄	210	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988a

70% H ₂ SO ₄	220	$2,6 \cdot 10^{-4}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988a
75% H ₂ SO ₄	230	$\geq 9,0 \cdot 10^{-6}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988a
HONO-dotierte 61...72 % H ₂ SO ₄	207...223	$0,017 \pm 0,004$	Zhang <i>et al.</i> 1996
HONO auf 60 % H ₂ SO ₄	220...265	$(2,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	Fenter und Rossi 1996

In einer gemeinsamen Auftragung von gemessenen und parametrisierten Aufnahmekoeffizienten von HCl erhält man die folgende Abbildung.

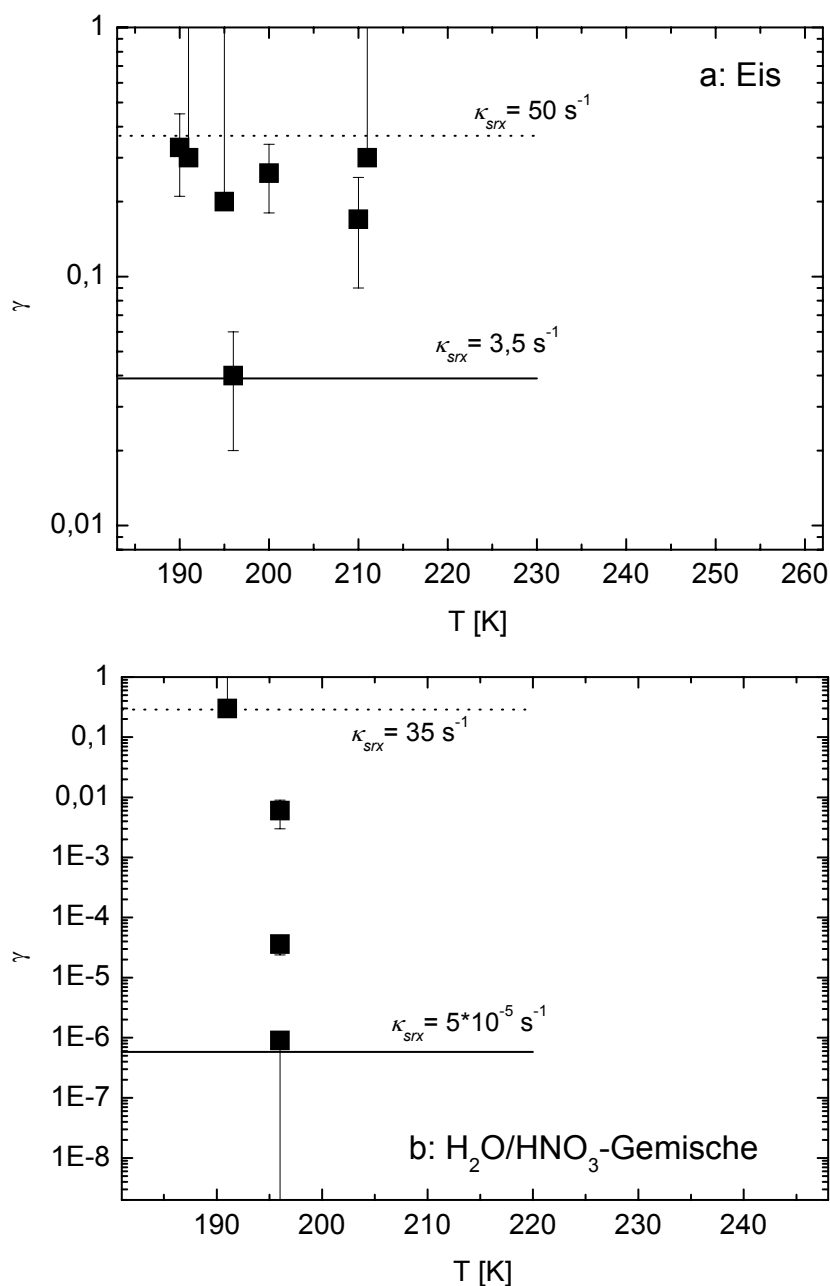


Abbildung 4-14: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für HCl. a) Eis, b) feste HNO₃/H₂O-Gemische.

Auf Eis können die Messergebnisse gut nachvollzogen werden. Lediglich der Wert von Leu *et al.* (1991) liegt unter denen der anderen Studien, jedoch haben sie ihren Diffusions-

koeffizienten in der Gasphase abgeschätzt und über einen weiten Bereich extrapoliert. So ist diese Studie als Untergrenze zu betrachten, so dass die Parametrisierung wie in Tabelle 4-26 angegeben verwendet werden kann. Die Aufnahme von HCl auf Eis wird vor allem durch den Parameter der Oberflächenreaktion bestimmt, die anderen sind nicht sensitiv.

Die Angaben der Aufnahme von HCl auf HNO_3 -beschichteten Eisoberflächen gehen weit auseinander. Zwar wird von intensiver Wechselwirkung berichtet und HCl-Oberflächenbedeckungen angegeben (Abbatt und Molina 1992, Chu *et al.* 1993), jedoch keine Zahlen für γ genannt. Somit wurde hier auf die einzigen Studien mit konkreten Angaben des Aufnahmekoeffizienten zurückgegriffen. Die Aufnahme ist stark abhängig von der Menge an HNO_3 auf der Oberfläche. Je niedriger der HNO_3 -Anteil auf der Oberfläche ist, desto größer ist die Anzahl an freien Oberflächenplätzen und somit γ . Eine Parametrisierung ist möglich durch Variation der Prozesskonstanten der Oberflächenreaktion. Diese deckt in einem Bereich von $\kappa_{\text{srk}} = 5 \cdot 10^{-5} \dots 35$ alle aufgeführten Messergebnisse ab.

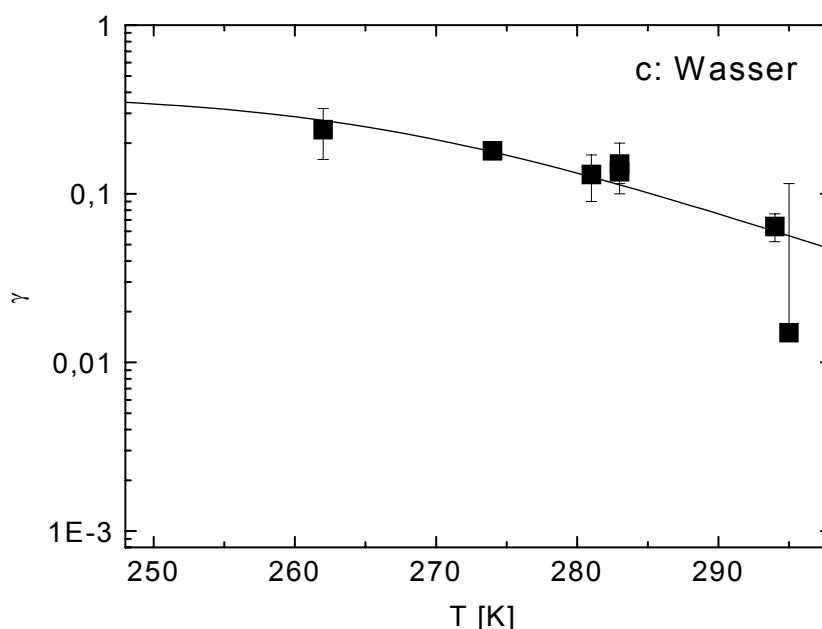


Abbildung 4-14c: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für HCl auf Wasser.

Die Temperaturabhängigkeit der Aufnahme auf Wasser ist bestimmt durch Löslichkeit und Solvation, da die Dissoziation diffusionskontrolliert verläuft und deren Temperaturabhängigkeit vernachlässigbar ist. Dies ist typisch für protische Substanzen. Die angegebenen Haftkoeffizienten stehen in guter Übereinstimmung mit der Literatur.

Die Wechselwirkung von HCl mit Schwefelsäureoberflächen hängt wiederum sehr stark von der Zusammensetzung ab. Eine Auftragung verliert somit die Aussagekraft, da die Unterschiede unter den jeweiligen Studien zu groß sind. Qualitativ ist festzuhalten, dass eine Anpassung durch das Produkt $\kappa_{\text{sol}} \cdot L$ möglich ist. Es liegt in Größenordnungen $\kappa_{\text{sol}} \cdot L = (8 \cdot 10^{-4} \dots 25) \text{ m s}^{-1}$, nimmt mit der Temperatur zu und sinkt mit dem Schwefelsäuregehalt.

Tabelle 4-26: Empfohlene Parameter zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von HCl auf verschiedenen Oberflächen

	Substrat	Wert
α	Eis	1
K_H [M atm ⁻¹]	Eis	≈ 0
L [m]	Eis	1 (n.s.)
k' [s ⁻¹]	Eis	≈ 0
κ_{Srx} [s ⁻¹]	Eis	10
α	NAT	1
K_H [M atm ⁻¹]	NAT	≈ 0
L [m]	NAT	1 (n.s.)
k' [s ⁻¹]	NAT	≈ 0
κ_{Srx} [s ⁻¹]	NAT	10
α	Wasser	0,4
K_H (298 K) [M atm ⁻¹] / $\Delta H_H/R$ [K]	Wasser	19 / 600
$A_{\text{sol}} \cdot L$ [m s ⁻¹] / $\Delta H_{\text{sol}}/R$ [K]	Wasser	$1 \cdot 10^{-8}$ / -6000
k' [s ⁻¹]	Wasser	$5 \cdot 10^9$
κ_{Srx} [s ⁻¹]	Wasser	0
α	Schwefelsäure	0,4
K_H (298 K) [M atm ⁻¹] / $\Delta H_H/R$ [K]	Schwefelsäure	19 / 600
$\kappa_{\text{sol}} \cdot L$ [m s ⁻¹]	Schwefelsäure	1
k' [s ⁻¹]	Schwefelsäure	$1 \cdot 10^9$
κ_{Srx} [s ⁻¹]	Schwefelsäure	0
r [nm]		0,07

4.16 HOCl

Die Aufnahme von HOCl in kondensierte Oberflächen wurde in den in Tabelle 4-27 aufgeführten Studien experimentell untersucht.

Tabelle 4-27: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von HOCl auf verschiedenen Oberflächen. Experimentelle Details finden sich im Anhang in Kapitel 7.20.

Substrat, (a [μm])	T [K]	γ_{obs}	Referenz
Eis	> 173	$< 10^{-4}$	Oppliger <i>et al.</i> 1997
Eis + HCl	200	> 0,3	Hanson und Ravishankara 1992a

Eis + HCl	160...200	0,15	Oppliger <i>et al.</i> 1997
Eis + HCl	188	0,34±0,2	Chu <i>et al.</i> 1993a
Eis + HCl	195	0,24 ^{+0,5} _{-0,15}	Abbatt und Molina 1992
Eis + HCl	202	0,16±0,10	Abbatt und Molina 1992
Eis + HCl (8·10 ⁻⁷ mbar), (a=2,5)	189	0,04	Chu und Chu 1999a
Eis + HCl (8·10 ⁻⁶ mbar), (a=2,5)	189	0,14±0,03	Chu und Chu 1999a
Eis + HBr (10 ⁻⁷ mbar), (a=2,4)	189	0,06	Chu und Chu 1999a
Eis + HBr (4·10 ⁻⁵ mbar), (a=2,4)	189	0,38	Chu und Chu 1999a
Eis + HBr (9·10 ⁻⁵ mbar), (a=2,4)	189	0,27	Chu und Chu 1999a
Eis + HBr (10 ⁻⁶ mbar), (a=42)	220	0,016	Chu und Chu 1999a
Eis + HBr (1·10 ⁻⁵ mbar), (a=42)	220	0,07	Chu und Chu 1999a
Eis + HBr (1,7·10 ⁻⁵ mbar), (42)	220	0,062	Chu und Chu 1999a
NaCl(0,1 w%)/Eis	233	< 0,0047	Huff und Abbatt 2000
NaCl(1 w%)/Eis	233	< 0,0042	Huff und Abbatt 2000
NaBr(0,1 w%)/Eis, pH 2	233	0,051	Huff und Abbatt 2000
NaBr(0,1 w%)/Eis, pH 4	233	0,011	Huff und Abbatt 2000
NaBr(0,1 w%)/Eis, pH 7	233	0,017	Huff und Abbatt 2000
NaBr(0,1 w%)/Eis, pH 10	233	0,014	Huff und Abbatt 2000
NaBr(1 w%)/Eis	233	0,019	Huff und Abbatt 2000
NaCl/NaBr/Eis	233	< 0,0042	Huff und Abbatt 2000
NaCl/NaBr/Eis	248	0,013	Huff und Abbatt 2000
NAT	191...211	< 10 ⁻³	Hanson und Ravishankara 1992a
NAT + HCl	200	0,1±0,025	Hanson und Ravishankara 1992a
NAT + HCl (RF > 20 %)	195	0,18±0,1	Abbatt und Molina 1992
NAT + HCl (RF = 20%)	202	0,002	Abbatt und Molina 1992
NAT + HCl (RF = 100 %)	202	0,17	Abbatt und Molina 1992

Die anfängliche Wechselwirkung von HOCl mit Eisoberflächen ist schwach erkennbar, jedoch wird im Bereich weniger Prozent einer Monolagenbeschichtung Sättigung erreicht, so dass eine Aufnahme nicht mehr nachweisbar ist (Oppliger *et al.* 1997).

Gemessene und parametrisierte Aufnahmekoeffizienten von HOCl auf Eis-Oberflächen liefern die folgende Abbildung 4-15.

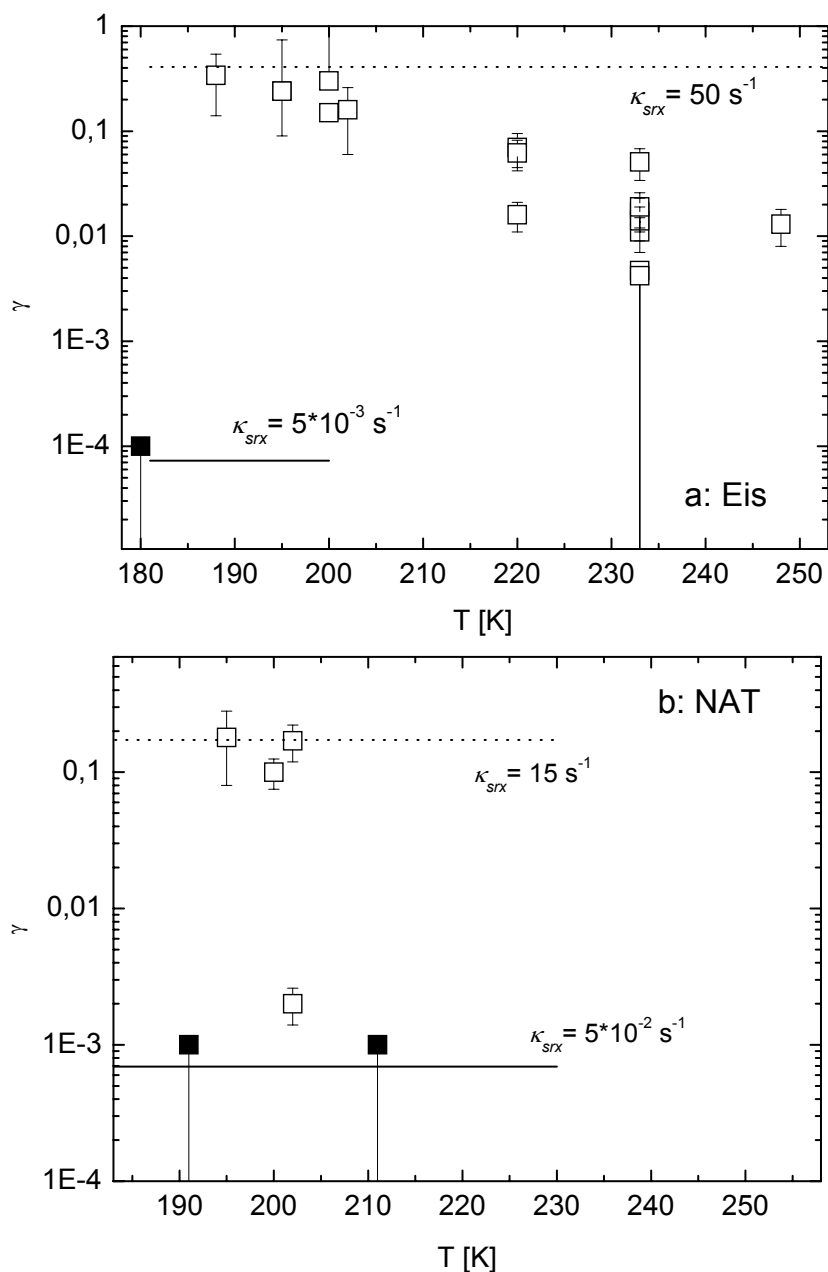
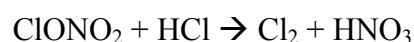


Abbildung 4-15: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für HOCl. a) Eis, b) NAT.

Die Aufnahme auf Eis selbst sowie auf HNO_3 -dotierten Eisflächen erfolgt unreaktiv. Um eine Aufnahme beobachten zu können, wurden reaktive Substanzen zugesetzt. Am häufigsten wurde bei der Aufnahme von HOCl auf Eis die Reaktion mit HCl untersucht, da HOCl bei der Reaktion von Chlornitrat auf Eis und Wasser gemäß



eine Rolle spielen kann, da hierbei molekulares Chlor gebildet wird und nicht erkennbar ist, ob dies in einem direkten Schritt erfolgt oder über den Umweg der Hydrolyse, die dann HOCl bildet, welches mit HCl reagieren kann.

Die Aufnahme auf Eis nimmt mit steigender Konzentration der zugesetzten Reaktanden zu. Da jedoch bei höheren Temperaturen nicht HCl im Überschuss eingesetzt wurde, ist es

nicht zu beurteilen, ob die erkennbar geringere Aufnahme mit der Temperatur ein Artefakt darstellt oder ein realer Effekt ist. Insofern sollte für Modellrechnungen als Näherung der in Tabelle 4-28 aufgeführte Mittelwert gewählt werden.

Tabelle 4-28: Empfohlene Parameter zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von HOCl auf verschiedenen Oberflächen

	Substrat	Wert
α	Eis	1
K_H [M atm ⁻¹]	Eis	≈ 0
L [m]	Eis	1 (n.s.)
k' [s ⁻¹]	Eis	≈ 0
κ_{srx} [s ⁻¹]	Eis	0,2
α	NAT	1
K_H [M atm ⁻¹]	NAT	≈ 0
L [m]	NAT	1 (n.s.)
k' [s ⁻¹]	NAT	≈ 0
κ_{srx} [s ⁻¹]	NAT	0,05
r [nm]		0,08

4.17 HBr

Die Aufnahme von HBr auf verschiedenen Substraten wurden in den folgenden Studien untersucht und dabei die in Tabelle 4-29 aufgelisteten Ergebnisse erhalten.

Tabelle 4-29: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von HBr auf verschiedenen Oberflächen. Experimentelle Details finden sich im Anhang in Kapitel 7.22.

Substrat	T [K]	γ_{obs}	Referenz
Eis	80...130	$1 \pm 0,05$	Rieley <i>et al.</i> 1995
Eis	100	$0,24 \pm 0,05$	Hudson <i>et al.</i> 2001
Eis	140	$0,61 \pm 0,06$	Hudson <i>et al.</i> 2001
Eis	185	$\geq 0,02$	Barone <i>et al.</i> 1999
Eis	210	$\geq 0,02$	Barone <i>et al.</i> 1999
Eis	180...200	$0,32 \pm 0,12$	Seisel und Rossi 1997
Eis	190	$0,33 \pm 0,02$	Flückiger <i>et al.</i> 1998
Eis	200	$0,27 \pm 0,03$	Flückiger <i>et al.</i> 1998
Eis	210	$0,23 \pm 0,02$	Flückiger <i>et al.</i> 1998
Eis	200	$> 0,3$	Hanson und Ravishankara 1992b

Eis	< 212	$\geq 0,1$	Percival <i>et al.</i> 1999
Eis	> 212	$0,03 \pm 0,005$	Percival <i>et al.</i> 1999
Eis + Cl ₂	200	$\sim 0,2$	Hanson und Ravishankara 1992b
Wasser	262	0,16	Schweitzer <i>et al.</i> 2000
Wasser	281	0,068	Schweitzer <i>et al.</i> 2000
10 % H ₂ SO ₄ (s)	190	0,25	Seisel und Rossi 1997
52 % H ₂ SO ₄ (s)	190	$0,22 \pm 0,03$	Seisel und Rossi 1997
95 % H ₂ SO ₄ (s)	220	$< 1 \cdot 10^{-4}$	Seisel und Rossi 1997
40 % H ₂ SO ₄ (l)	210	$4,2 \cdot 10^{-2}$	Seisel und Rossi 1997
52 % H ₂ SO ₄ (l)	210	$1,2 \cdot 10^{-2}$	Seisel und Rossi 1997
69 % H ₂ SO ₄ (l)	220	$5 \cdot 10^{-4}$	Seisel und Rossi 1997

Aus den aufgeführten Werten lässt sich für die Aufnahme auf Eis und auf Wasser die folgende Abbildung 4-16 erstellen.

Wie schon für die anderen Substanzen beobachtet, ist bei der Wechselwirkung von HBr und Eis eine starke Abhängigkeit von der Oberflächenreaktionskonstante zu beobachten, die auch entsprechend in der Parametrisierung berücksichtigt werden kann. Die Konstante sinkt mit der Temperatur und liegt in einem sehr engen Bereich von nur einer Größenordnung. Darüber hinaus muss betrachtet werden, dass die Oberflächenbeschaffenheit von Eis stark von der Art der Erzeugung abhängt, so dass bei der Parametrisierung gut mit einem Mittelwert von $\kappa_{\text{sr}} = 10 \text{ s}^{-1}$ gerechnet werden kann. Der Datensatz ist nicht systematisch genug, um wie für HI (vgl. 4.21) einen eindeutigen Bezug zu der Oberflächenbeschaffenheit zu ziehen, die sich nach Chu und Chu (1997) bei $T = 210 \text{ K}$ ändert. Es fällt jedoch auf, dass für Temperaturen größer als 210 K keine großen Werte der Prozesskonstanten für die Oberflächenreaktion mehr auftreten.

Auf Wasser ist der limitierende Prozess, wie auch bei den anderen protischen Substanzen, die Dissoziation. Diese wird temperaturunabhängig mit $k' = 5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ parametrisiert, so dass die Henry-Konstante die Temperaturabhängigkeit bestimmt.

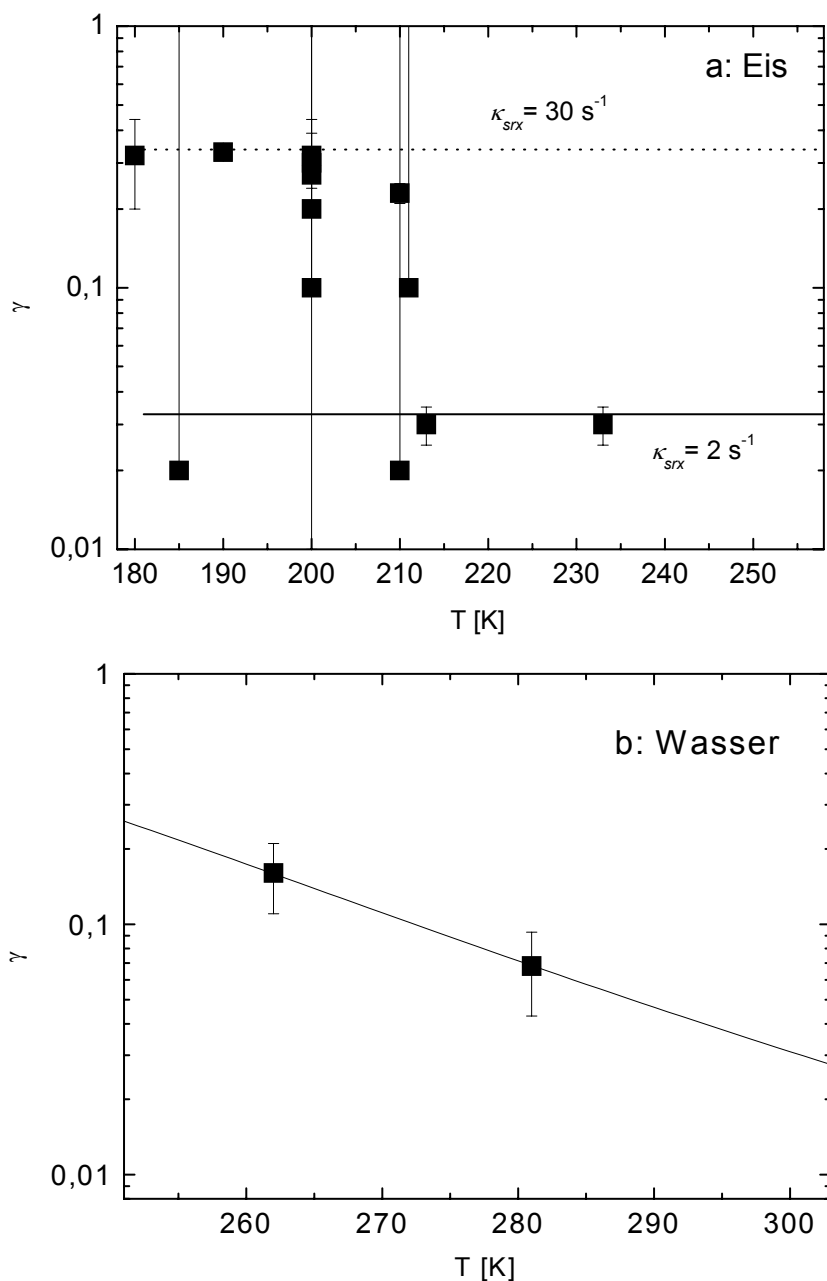


Abbildung 4-16: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für HBr auf a: Eis, b) Wasser.

Auf Schwefelsäure ist die Aufnahme wiederum vor allem durch den Säuregehalt bestimmt, mit dem die Aufnahme um viele Größenordnungen sinkt. Dies ist wiederum durch das Lösungsvermögen bestimmt, welches durch die Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes abnimmt. Dies gilt sowohl für die festen als auch für die flüssigen Schwefelsäuresubstrate. Vor dem Hintergrund dieser so variablen Bedingungen wurde auf eine Abbildung sowie auch auf eine Parametrisierung verzichtet.

Tabelle 4-30: Empfohlene Parameter zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von HBr auf verschiedenen Oberflächen

	Substrat	Wert
α	Eis	1
K_H [M atm ⁻¹]	Eis	≈ 0
L [m]	Eis	1 (n.s.)
k' [s ⁻¹]	Eis	≈ 0
κ_{srX} [s ⁻¹]	Eis	10
α	Wasser	0,5
K_H (298 K) [M atm ⁻¹] / $\Delta H_H/R$ [K]	Wasser	0,72 / 6100
$A_{\text{sol}} \cdot L$ [m s ⁻¹] / $\Delta H_{\text{sol}}/R$ [K]	Wasser	$2,0 \cdot 10^{-5}$ / -3900
k' [s ⁻¹]	Wasser	$5 \cdot 10^9$
κ_{srX} [s ⁻¹]	Wasser	0
r [nm]		0,07

4.18 HOBr

In Tabelle 4-31 sind die veröffentlichten Aufnahmekoeffizienten von HOBr auf Eis und wässrigen Oberflächen zusammengestellt.

Tabelle 4-31: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von HOBr auf verschiedenen Oberflächen. Experimentelle Details finden sich im Anhang in Kapitel 7.23.

Substrat (a [μm])	T [K]	γ	Referenz
Eis	185	0,2	Chaix <i>et al.</i> 2000
Eis	190	0,09	Chaix <i>et al.</i> 2000
Eis	200	$0,035 \pm 0,005$	Chaix <i>et al.</i> 2000
Eis	210	0,014	Chaix <i>et al.</i> 2000
Eis	190	0,11	Chu und Chu 1999
Eis	218	$(7,1 \pm 3,5) \cdot 10^{-3}$	Chu und Chu 1999
Eis	223	$(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	Chu und Chu 1999
Eis	239	$(5,8 \pm 3,4) \cdot 10^{-4}$	Chu und Chu 1999
Eis	228	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	Abbatt 1994
Eis + HCl (Überschuss)	228	$0,25 \pm 0,1$	Abbatt 1994
Eis + HCl ($1,7 \cdot 10^{-7}$ mbar)	189	$0,05 \pm 0,01$	Chu und Chu 1999
Eis + HCl (Überschuss)	189	0,23	Chu und Chu 1999

Eis + HCl ($5 \cdot 10^{-7}$ mbar)	211	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	Chu und Chu 1999
Eis + HCl (Überschuss)	211	$0,17 \pm 0,09$	Chu und Chu 1999
Eis + HBr (Überschuss)	228	$0,12 \pm 0,03$	Abbatt 1994
30 % NaCl-Eis	240	$(1,24 \pm 0,47) \cdot 10^{-3}$	Kirchner <i>et al.</i> 1997
30 % NaBr-Eis	240	$(3,27 \pm 0,48) \cdot 10^{-3}$	Kirchner <i>et al.</i> 1997
(30 % NaCl+ 0,08% NaBr)-Eis	240	$(1,42 \pm 0,17) \cdot 10^{-3}$	Kirchner <i>et al.</i> 1997
(1...30) % HBr-Eis	240	$< 0,15$	Kirchner <i>et al.</i> 1997
wässrige Lösungen	274	$> 0,01$	Fickert <i>et al.</i> 1999
4...5 M NaCl, gepuffert, ($0,5 \leq a \leq 2,5$)	298	$> 0,2$	Abbatt, Waschewsky 1998
4...5M NaCl ungepuffert ($0,5 \leq a \leq 2,5$)	298	$< 1,5 \cdot 10^{-3}$	Abbatt, Waschewsky 1998
60% H ₂ SO ₄	210	$0,2^{+0,2}_{-0,1}$	Hanson, Ravishankara 1995
60% H ₂ SO ₄	228	$> 6 \cdot 10^{-2}$	Abbatt 1994
60% H ₂ SO ₄ + HCl	210	$0,2^{+0,2}_{-0,1}$	Hanson, Ravishankara 1995
70% H ₂ SO ₄ + HCl (g)	228	$0,1 \pm 0,08$	Abbatt 1995
70% H ₂ SO ₄ + HBr	228	$\geq 0,25$	Abbatt 1995

Aus diesen Literaturwerten wurde wiederum eine Parametrisierung vorgenommen, wobei die Übereinstimmung der Aufnahmekoeffizienten in Abbildung 4-17 dargestellt ist.

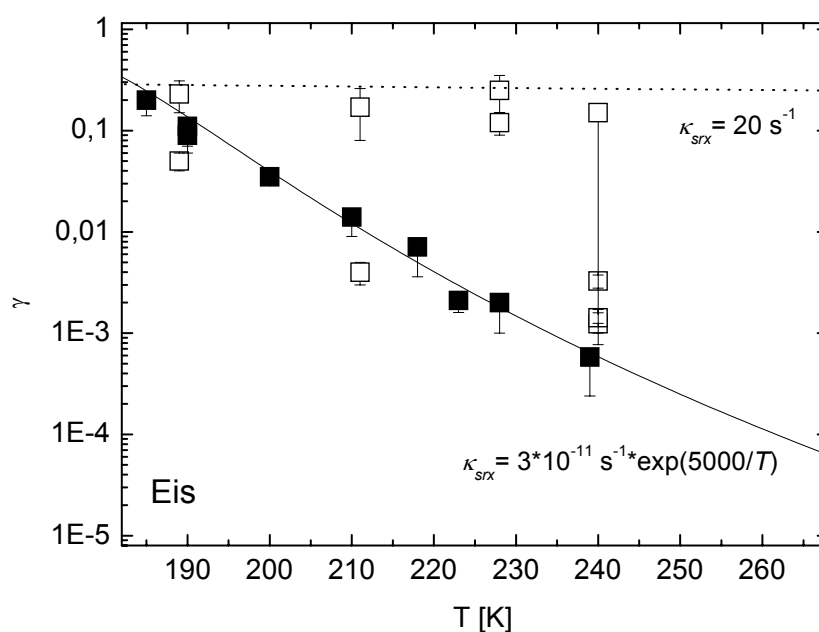


Abbildung 4-17: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für HOBr auf Eis, □: mit Zusatz reaktiver Substanzen.

Bei der Aufnahme von HOBr auf Eis lässt sich eindeutig der limitierende Schritt bei der Reaktion erkennen. Teilt man die Untersuchungen auf in Experimente auf reinem Eis und welche unter Zusatz reaktiver Substanzen, lässt sich eine unterschiedliche Abhängigkeit

erkennen: Auf reinem Eis nimmt die Aufnahme stark mit der Temperatur ab. Hierfür kann man eine Oberflächenreaktionskonstante mit hoher Temperaturabhängigkeit formulieren. Die obige Kurve wurde mit $\kappa_{\text{srx}} = 3 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1} \cdot \exp(5000 \text{ K}/T)$ erhalten. Unter Zusatz reaktiver Substanzen im Überschuss erhält man einen Grenzwert für die Reaktion von $\kappa_{\text{srx}} = 20 \text{ s}^{-1}$. Bei geringeren Konzentrationen an Halogenid liegen die erhaltenen Werte dazwischen.

Da die Untersuchungen auf wässrigen Lösungen und Schwefelsäure unter sehr unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt wurden, sollen hier an Stelle einer grafischen Darstellung qualitative Trends folgen:

In wässrigen Lösungen wird der pH-Wert durch die HOBr-Aufnahme stark heraufgesetzt. Der pH-Wert wird durch HCl-Lösung eingestellt, somit findet in Lösung eine Reaktion



statt, die den pH-Wert durch Verbrauch von Protonen weiter erhöht. Dadurch inhibiert sich dieses System selbst, denn die Dissoziation als wichtigster Abbauprozess, der dementsprechend die Löslichkeit erhöht, wird unterbunden. Sofern gepuffert wird, bleibt das Gleichgewicht stabil und die Aufnahme kann weiterhin erfolgen.

Auf Schwefelsäure zeigt sich der Einfluss des reaktiven Partners. HOBr reagiert mit HBr schneller oder effizienter als mit HCl oder auf reinen Schwefelsäurelösungen. Jedoch ist in der Studie von Hanson und Ravishankara (1995) dieser Effekt nicht zu erkennen, so dass diese Deutung zunächst vorläufig bleibt und weitere Studien abgewartet werden sollten. Das Produkt $\kappa_{\text{sol}} \cdot L$ liefert Werte im Bereich $4 \dots 35 \text{ m s}^{-1}$, was in der Größenordnung auch anderer Substanzen und Substrate liegt.

Tabelle 4-32: Empfohlene Parameter zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von HOBr auf verschiedenen Oberflächen

	Substrat	Wert
α	Eis	1
$K_{\text{H}} [\text{M atm}^{-1}]$	Eis	≈ 0
$L [\text{m}]$	Eis	1 (n.s.)
$k' [\text{s}^{-1}]$	Eis	≈ 0
$\kappa_{\text{srx}} [\text{s}^{-1}]$	Eis	siehe Text
α	Wasser	0,3
$K_{\text{H}} [\text{M atm}^{-1}]$	Wasser	$6,1 \cdot 10^3$
$\kappa_{\text{sol}} \cdot L [\text{m s}^{-1}]$	Wasser	40
$k' [\text{s}^{-1}]$	Wasser	$1 \cdot 10^{-2}$
$\kappa_{\text{srx}} [\text{s}^{-1}]$	Wasser	0
α	Schwefelsäure	1
$K_{\text{H}} [\text{M atm}^{-1}]$	Schwefelsäure	6100
$\kappa_{\text{sol}} \cdot L [\text{m s}^{-1}]$	Schwefelsäure	10

$k' [\text{s}^{-1}]$	Schwefelsäure	$1 \cdot 10^9$
$\kappa_{\text{SFX}} [\text{s}^{-1}]$	Schwefelsäure	0
$r [\text{nm}]$		0,09

4.19 BrNO_2

Die Aufnahme von Bromnitrit auf wässrigen Lösungen wurde von einigen Arbeitsgruppen untersucht und dabei die folgenden Resultate für γ erhalten.

Tabelle 4-33: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von BrNO_2 auf verschiedenen Oberflächen. Experimentelle Details finden sich im Anhang in Kapitel 7.25.

Substrat, ($a [\mu\text{m}]$)	$T [\text{K}]$	γ_{obs}	Referenz
Wasser	275	$1,2 \cdot 10^{-6}$	Behnke <i>et al.</i> 1997
Wasser	275	$(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
Wasser	283	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
Wasser	291	$(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
Wasser	298	$(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
Wasser, ($40 \leq a \leq 80$)	277	$(2,47 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
Wasser, ($40 \leq a \leq 80$)	285	$(2,37 \pm 0,34) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
Wasser, ($40 \leq a \leq 80$)	293	$(2,7 \pm 0,52) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
Wasser	298	$3,4 \cdot 10^{-6}$	Behnke <i>et al.</i> 1997
0,5 M NaCl, ($40 \leq a \leq 80$)	278...293	$(12 \pm 2,5) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
0,5 M NaCl	291	$< 3,8 \cdot 10^{-5}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-4}$ M NaBr, ($40 \leq a \leq 80$)	278	$(8,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-4}$ M NaBr, ($40 \leq a \leq 80$)	293	$(21,6 \pm 10,7) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-3}$ M NaBr, ($40 \leq a \leq 80$)	278	$(56,3 \pm 15,3) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-3}$ M NaBr, ($40 \leq a \leq 80$)	293	$(58,7 \pm 17,2) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
$1 \cdot 10^{-3}$ M NaBr, ($40 \leq a \leq 80$)	278...293	$(25 \pm 10) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-2}$ M NaBr, ($40 \leq a \leq 80$)	278	$(113,9 \pm 26,9) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-2}$ M NaBr, ($40 \leq a \leq 80$)	293	$(175,5 \pm 26,5) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
10^{-3} M HBr	291	$< 2,2 \cdot 10^{-5}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-3}$ M NaBr	291	$< 9 \cdot 10^{-5}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
0,05 M NaBr	291	$< 6,6 \cdot 10^{-4}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
0,01 M HBr	291	$< 9 \cdot 10^{-4}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
10^{-4} M NaI, ($40 \leq a \leq 80$)	278...293	$(38 \pm 15) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998

$2,5 \cdot 10^{-4}$ M NaI, ($40 \leq a \leq 80$)	278...293	$(60 \pm 13) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-4}$ M NaI, ($40 \leq a \leq 80$)	278...293	$(150 \pm 30) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
10^{-3} M NaI, ($40 \leq a \leq 80$)	278...293	$(210 \pm 50) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-3}$ M NaI, ($40 \leq a \leq 80$)	278...293	$(370 \pm 70) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
0,005 M NaNO ₂	291	$> 2,2 \cdot 10^{-5}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998

Die Aufnahmekoeffizienten von BrNO₂ liefern zwischen Experiment und Parametrisierung die in Abbildung 4-18 dargestellte Übereinstimmung.

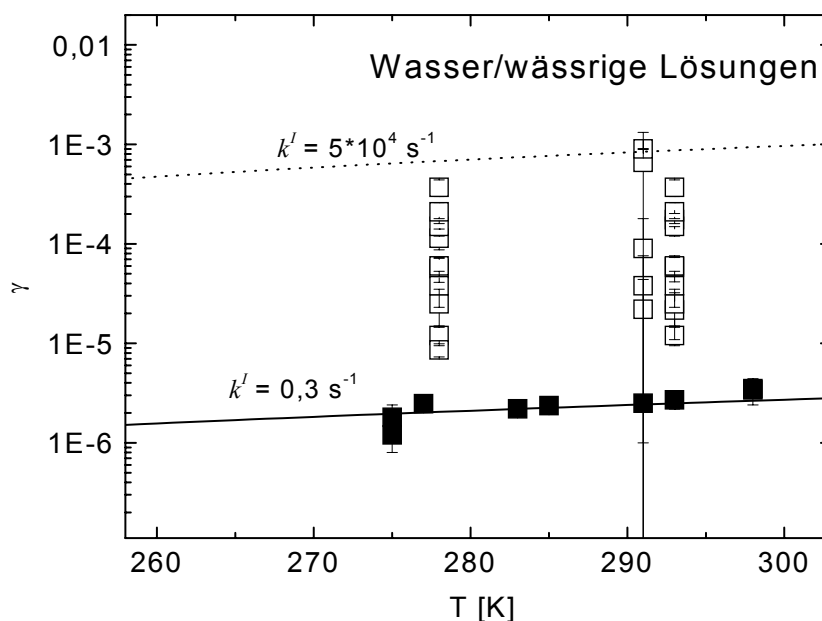


Abbildung 4-18: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für BrNO₂ auf Wasser (■) und wässrigen Lösungen (□).

Die Aufnahme von BrNO₂ auf Wasser lässt sich mit den in Tabelle 4-34 aufgeführten Werten parametrisieren. Das Produkt $\kappa_{\text{sol}} \cdot L$ hat dabei den gleichen Wert wie bei Chlornitrit. Die Aufnahme erhöht sich, wie zu erwarten ist, mit zunehmender Konzentration an gelöstem Salz. Eine Obergrenze für die gemessenen Werte wurde mit $k^I = 5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ erhalten.

Tabelle 4-34: Empfohlene Parameter zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von BrNO₂ auf Wasser

	Substrat	Wert
α	Wasser	0,1
$K_H(298 \text{ K}) [\text{M atm}^{-1}] / \Delta H_H / R [\text{K}]$	Wasser	0,3
$A_{\text{sol}} \cdot L [\text{m s}^{-1}] / \Delta H_{\text{sol}} / R [\text{K}]$	Wasser	$1 \cdot 10^4 / 3000$
$k^I [\text{s}^{-1}]$	Wasser	0,3
$\kappa_{\text{srn}} [\text{s}^{-1}]$	Wasser	0
$r [\text{nm}]$		0,18

4.20 BrONO₂

Bromnitrat, BrONO₂, ist in seinem Aufnahmeverhalten auf Eis sowie Schwefelsäure in den Tabelle 4-35 genannten Studien untersucht worden. Weitere Beschreibungen finden sich im Anhang in Abschnitt 7.26.

Tabelle 4-35: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von BrONO₂ auf verschiedenen Oberflächen. Experimentelle Details finden sich im Anhang in Kapitel 7.26.

Substrat, (a [μm])	T [K]	γ_{obs}	Referenz
Eis	190	0,25	Allanic <i>et al.</i> 1997
Eis	200	$\geq 0,3$	Hanson und Ravishankara 1993a
Eis	200	0,17	Allanic <i>et al.</i> 1997
Eis + HCl	190	0,32	Allanic <i>et al.</i> 1997
Eis + HCl	200	0,27	Allanic <i>et al.</i> 1997
Eis + HCl	200	0,25	Hanson und Ravishankara 1993a
$\leq 70\%$ H ₂ SO ₄ , ($a=0,1$), x	249...298	$0,8 \pm 0,2$	Hanson <i>et al.</i> 1996
48% H ₂ SO ₄ ($a=0,1$)+HCl (0,3M)	229	1,0	Hanson <i>et al.</i> 1996
78 % H ₂ SO ₄ ($a=0,1$)	298	$0,25 \pm 0,05$	Hanson <i>et al.</i> 1996
83% H ₂ SO ₄ , ($a=0,1$)	296	0,05	Hanson <i>et al.</i> 1996
45% H ₂ SO ₄ (+HCl)	210	$\geq 0,25$	Hanson und Ravishankara 1995
70% H ₂ SO ₄ (+HCl)	220	$\geq 0,2$	Hanson und Ravishankara 1995

Die Übereinstimmung zwischen parametrisierten und gemessenen Aufnahmekoeffizienten ist in Abbildung 4-19 dargestellt.

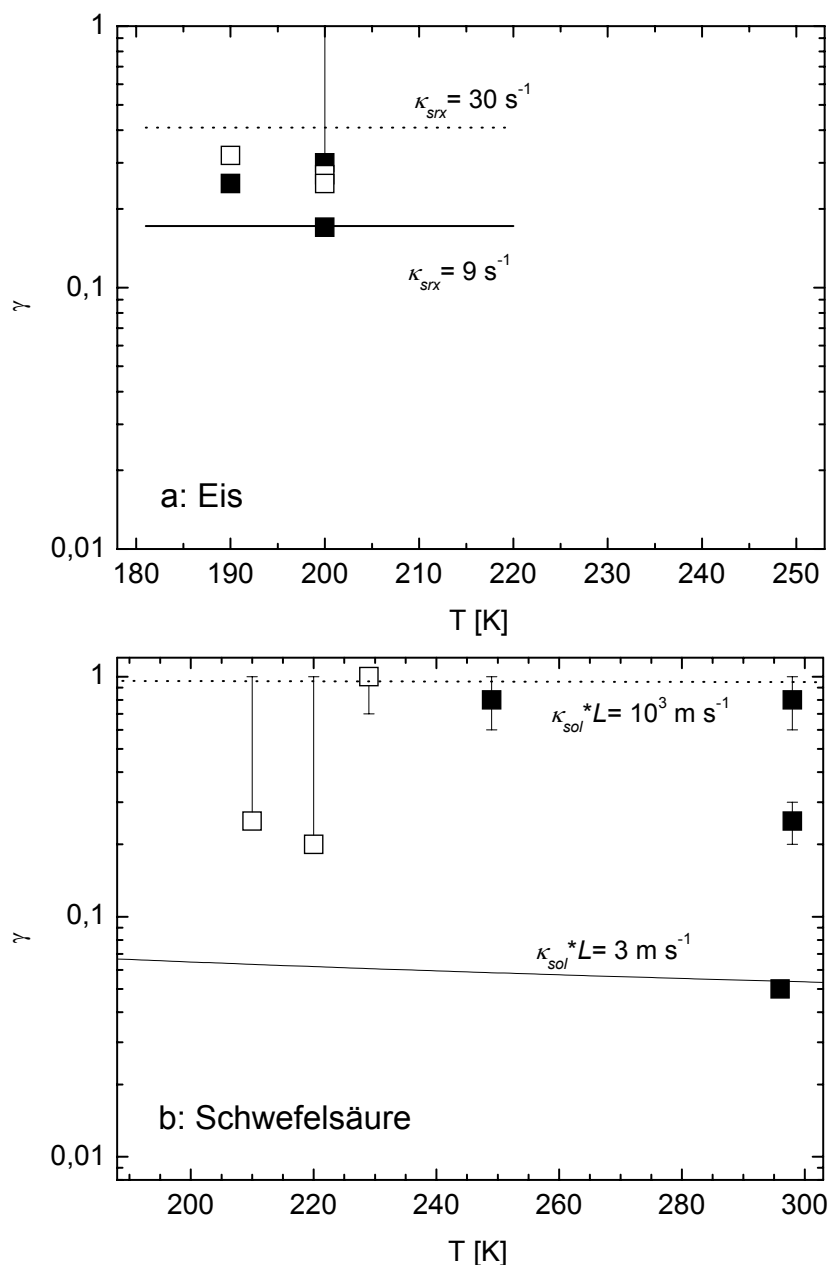


Abbildung 4-19: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für BrONO_2 auf a) Eis, b) Schwefelsäure. Symbole: ■, □ reine bzw. dotierte Oberflächen.

Die Messungen wurden auf Eis nur in einem engen Temperaturbereich durchgeführt. Es ist jedoch zu erkennen, dass zum einen eine negative Temperaturabhängigkeit auftritt und zum anderen die Aufnahme auch schon ohne Zugabe von HCl als reaktiver Substanz sehr hoch ist. Die zusätzliche Reaktion ist kaum notwendig. Somit ist die Aufnahme wie bei den Wasserstoffhalogeniden reaktiv auf der Oberfläche mit einer Prozesskonstanten $\kappa_{srx} = 9 \text{ s}^{-1}$. Dies liegt in gleicher Größenordnung wie die Aufnahme von Wasserstoffhalogeniden auf Eisoberflächen und wird durch die Dissoziation, hier entsprechend der Hydrolyse, hervorgerufen.

Auf Schwefelsäure ist die Aufnahme ebenfalls sehr hoch. Eine Parametrisierung ist schwierig, da die Bedingungen dieser wenigen Messungen sehr variabel gewählt wurden

und es schwer ist, die Einflüsse von Temperatur, Schwefelsäuregehalt und reaktiver Substanz voneinander zu separieren. Die Prozesskonstante für die Solvation geht über mehrere Größenordnungen und nimmt mit zunehmendem Säuregehalt ab. Dies kann einerseits auf die verminderte Diffusion aufgrund erhöhter Viskosität zurückgeführt werden, zum anderen auf die Konkurrenz der Sulfationen und der Wassermoleküle bei der Solvolyse des Bromnitrats. Als ein mittlerer Wert der Solvation wird für das Produkt $\kappa_{\text{sol}} \cdot L = 50 \text{ m s}^{-1}$ empfohlen. Aufgrund seiner starken Dissoziation ist Bromnitrat in Schwefelsäure ebenso wie in Wasser vollständig löslich.

Damit ergibt sich als Empfehlung die in Tabelle 4-36 folgende Parametrisierung.

Tabelle 4-36: Empfohlene Parameter zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von BrONO_2 auf verschiedenen Oberflächen

	Substrat	Wert
α	Eis	1
$K_{\text{H}} [\text{M atm}^{-1}]$	Eis	≈ 0
$L [\text{m}]$	Eis	1 (n.s.)
$k' [\text{s}^{-1}]$	Eis	≈ 0
$\kappa_{\text{stx}} [\text{s}^{-1}]$	Eis	10
α	Schwefelsäure	1
$K_{\text{H}} [\text{M atm}^{-1}]$	Schwefelsäure	10^9
$\kappa_{\text{sol}} \cdot L [\text{m s}^{-1}]$	Schwefelsäure	50
$k' [\text{s}^{-1}]$	Schwefelsäure	$1 \cdot 10^9$
$\kappa_{\text{stx}} [\text{s}^{-1}]$	Schwefelsäure	0
$r [\text{nm}]$		0,20

4.21 HI

Die Aufnahme von HI auf Eis und Wasser wurden in den in Tabelle 4-37 aufgeführten Studien untersucht und in dieser Arbeit weiterverwendet.

Tabelle 4-37: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von HI auf verschiedenen Oberflächen. Experimentelle Details finden sich im Anhang in Kapitel 7.27.

Substrat	$T [\text{K}]$	γ_{obs}	Referenz
Eis	185...210	$\geq 0,02$	Barone <i>et al.</i> 1999
Eis	190	0,32	Flückiger <i>et al.</i> 1998
Eis	200...212	$\geq 0,1$	Percival <i>et al.</i> 1999
Eis	210	0,20	Flückiger <i>et al.</i> 1998
Eis	213...233	$0,022 \pm 0,004$	Percival <i>et al.</i> 1999

Wasser	262	0,19	Schweitzer <i>et al.</i> 2000
Wasser	281	0,079	Schweitzer <i>et al.</i> 2000

Aus den genannten Untersuchungen ergibt sich folgendes Bild für die Aufnahme von HI auf Eis.

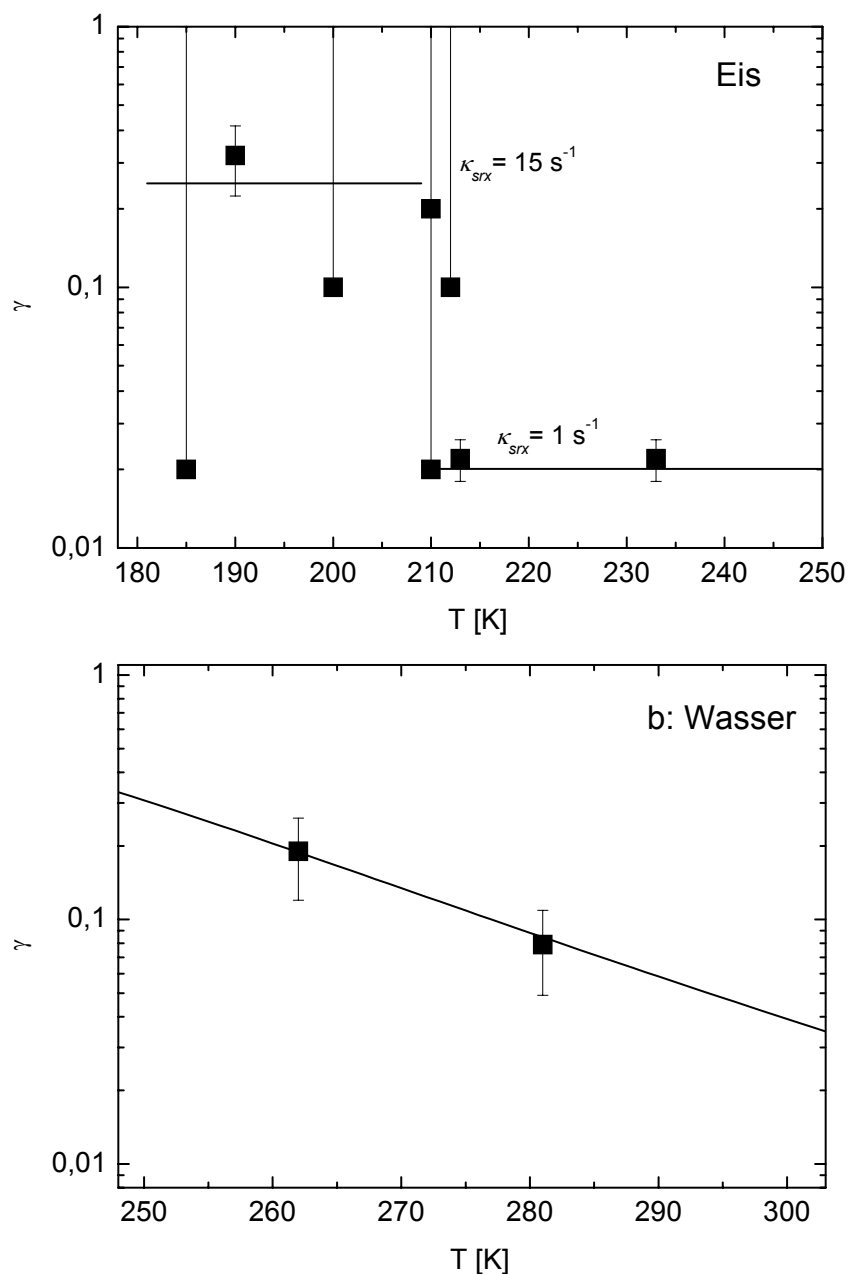


Abbildung 4-20: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für HI auf a) Eis und b) Wasser.

Wie von Keyser und Leu (1993) erstmalig berichtet und von Chu und Chu (1997) bestätigt, wächst bei $T = 210 \text{ K}$ die effektive Oberfläche aufgrund sich ändernder Porosität um eine Größenordnung an. Dadurch ändert sich dort das Aufnahmeverhalten abrupt. Oberhalb dieser Temperatur ist der Aufnahmekoeffizient unabhängig von allen anderen Einflüssen. Es ist schwer nachzuweisen, ob dieser Sachverhalt auch für andere Halogenwasserstoffe vorliegt, da die Untersuchungen nicht so systematisch durchgeführt wurden. Bei HCl

liegen keine Untersuchungen über 210 K vor, bei HBr scheint sich das Verhalten mit $T = 210$ K zu verändern, kann aber nicht sicher belegt werden, da die Experimente bis dahin stark streuen. Dies gilt ebenso für HOCl-Aufnahme auf dotierten Eisoberflächen, die zwar einen Einschnitt bei 210 K andeuten, aber unterschiedlich dotiert sind.

Bei der Aufnahme auf Wasser ist eine starke Temperaturabhängigkeit zu beobachten, bei der die Abreaktion vor allem durch die Dissoziation bestimmt wird. Da jedoch im Rahmen des sehr engen Temperaturbereichs die Dissoziation auch bei den niedrigeren Temperaturen vollständig verläuft ($K_A = 3,2 \cdot 10^9$, Schweitzer *et al.* 2000), ist die negative Temperaturabhängigkeit des Gesamtprozesses durch die abnehmende Löslichkeit bestimmt.

Tabelle 4-38: Empfohlene Parameter zur Berechnung von Aufnahmekoeffizienten von HI auf verschiedenen Oberflächen

	Substrat	Wert
α	Eis	1
$K_H [\text{M atm}^{-1}]$	Eis	≈ 0
$L [\text{m}]$	Eis	1 (n.s.)
$k' [\text{s}^{-1}]$	Eis	≈ 0
$\kappa_{\text{srX}} [\text{s}^{-1}]$	Eis, $T < 210$ K	15
	Eis, $T > 210$ K	1
α	Wasser	0,3
$K_H (298 \text{ K}) [\text{M atm}^{-1}] / \Delta H_H / R [\text{K}]$	Wasser	1 / 9800
$A_{\text{sol}} L [\text{m s}^{-1}] / \Delta H_{\text{sol}} / R [\text{K}]$	Wasser	$2,8 \cdot 10^{-5} / -3400$
$k' [\text{s}^{-1}]$	Wasser	$5 \cdot 10^9$
$\kappa_{\text{srX}} [\text{s}^{-1}]$	Wasser	0
$r [\text{nm}]$		0,08

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neues Konzept vorgestellt, die Wechselwirkung von Gasmolekülen mit atmosphärisch relevanten Oberflächen zu beschreiben. Dabei wurde, ausgehend von den auftretenden Flüssen unmittelbar an der Grenzfläche, eine Formel für den stationären (Netto-) Aufnahmekoeffizienten γ hergeleitet, die nur auf elementaren Parametern des eigentlichen Übergangsprozesses beruht, ohne dass Einschränkungen gemacht werden müssen. Sie setzt γ in Verbindung zum Massenakkomodationskoeffizienten α :

$$\gamma = \alpha \cdot \frac{\kappa_{sol} \sqrt{k D_l} \Psi + \kappa_{srx} (\varphi_{seg} + \sqrt{k D_l} \Psi)}{\kappa_{sol} \sqrt{k D_l} \Psi + (\kappa_{des} + \kappa_{srx}) (\varphi_{seg} + \sqrt{k D_l} \Psi)}$$

Hierbei beschreiben die auftretenden Prozesskonstanten die jeweiligen Vorgänge, die von Fundamentalkoeffizienten wie Gaslöslichkeit, Diffusion oder Reaktionsgeschwindigkeiten an bestimmten Stellen des Partikels (Oberfläche oder Volumen) abhängen. Die Werte für die einzelnen Prozesskonstanten wurden durch Simulation der gemessenen Werte erhalten. Da der Aufnahmeprozess aber nicht auf alle Prozesse gleichmäßig sensitiv ist, lassen sich nur solche fundamentalen Parameter bestimmen, die mit ausreichender Gewichtung in die Gleichung für γ eingehen. In der Entwicklung des Modells wurde erstmalig eine allgemeine Herleitung für die Ortsabhängigkeit der Konzentration im Partikel gegeben.

Die Vorgehensweise war die folgende: Zunächst wurde die Literatur der Aufnahmeexperimente atmosphärisch relevanter Spezies mit unterschiedlichen Oberflächen gesammelt, gesichtet und anhand ihrer Bedingungen eingeordnet. Dies führte zu einer umfangreichen Datensammlung. Die Ergebnisse wurden dann einer Analyse unterzogen. Dabei wurden bekannte Parameter wie Löslichkeit oder Diffusionskonstante in die Gleichung eingesetzt und die verbleibenden unbekannten Größen durch „trial and error“-Verfahren bis zur Übereinstimmung von modellierten und experimentellen Aufnahmekoeffizienten angepasst, so dass sich ein vollständiger Datensatz zur Ermittlung von Aufnahmekoeffizienten für verschiedene Substanz/Substratkombinationen ergab. Die erhaltenen Parameter sind um so verlässlicher, je mehr Untersuchungen bekannt sind und je breiter dabei dann die Bedingungen gestreut wurden.

Eine Parametrisierung gilt als erfolgreich, wenn sich alle gemessenen Aufnahmekoeffizienten bei Einsetzung der ermittelten Fundamentalparameter mit Hilfe des Modells errechnen lassen. Andernfalls müssen die Abweichungen darauf überprüft werden, ob sie durch experimentelle Besonderheiten oder Unsicherheiten erklärbar sind. Die Qualität der Übereinstimmung zwischen gemessenen und parametrisierten Werten des Aufnahmekoeffizienten wurde jeweils grafisch dokumentiert. Bei dieser Vorgehensweise wurden nur Substanzen berücksichtigt, deren Datensatz ausreichend ist, um eine Parametrisierung zu rechtfertigen. Der Vollständigkeit halber sind jedoch die anderen Studien im Anhang aufgeführt, um eine Grundlage zur Erweiterung dieses Tabellenwerks zu geben.

Es wurde ebenfalls gezeigt, dass die verschiedenen Modellansätze zur Beschreibung von Wechselwirkungen zwischen Gasmolekülen und kondensierten Oberflächen zur Deckung zu bringen sind und die hier gegebene Betrachtung anhand der Flüsse dem sogenannten Widerstandsmodell entspricht. Der Unterschied besteht jedoch darin, dass die hier

gegebene Herleitung auf Annahmen der Wechselwirkung verzichtet und lediglich die Massenkontinuität direkt an der Grenzfläche betrachtet.

Für die Substanz/Substratkombinationen wurden die jeweils limitierenden Prozesse herausgestellt, so dass Vorschläge für zukünftige Experimente gemacht werden können, um die vermeidbare Variation von unsensitiven Parametern nicht durchführen zu müssen.

Für Untersuchungen auf Eis konnten für alle Substanzen die Annahme, dass der Haftkoeffizient $\alpha = 1$ beträgt, bestätigt werden. Limitierend für alle Substanzen ist die Reaktion auf der Oberfläche, so dass in Zukunft besonders Untersuchungen durchgeführt werden müssen, die eine genaue Kontrolle der konzentrationsabhängigen Oberflächen-dotierung erlauben. Die weiteren Fundamentalkoeffizienten spielen gewöhnlich keine Rolle. Dies kann sich jedoch ändern, sofern die Desorption, die temperaturabhängig verläuft, stärker wird. Der vorliegende Datensatz reichte jedoch nicht aus, um dies mit dem hier hergeleiteten Formalismus verifizieren zu können, da zumeist Aufnahmeprozesse in einem zu engen Temperaturbereich durchgeführt wurden.

Auf wässrigen Lösungen hingegen ist oftmals der Henry-Koeffizient die entscheidende Größe. Der Aufnahmekoeffizient der Substanz wird dann durch die Gaslöslichkeit limitiert. Dieses Gleichgewicht kann jedoch durch Reaktionen in der flüssigen Phase deutlich verschoben werden, so dass die Wechselwirkung mit verschiedenen Gegenionen bei unterschiedlichen Konzentrationen genauer betrachtet werden sollte. Bei protischen Substanzen erfolgt bevorzugt die Dissoziation, so dass andere Folgereaktionen keinen weiteren Einfluss haben; bei relativ unreaktiven Substanzen wie Ozon entscheiden jedoch die Folgeprozesse in der Flüssigphase über die Wahrscheinlichkeit der Aufnahme, da die reine physikalische Löslichkeit schnell zu einem Gleichgewicht und damit netto keiner weiteren Aufnahme führt. Die Werte für α liegen hier in der Größenordnung 0,1, wobei zu erkennen ist, dass kleinere Moleküle (HO_2 , HX) tendenziell etwas effizienter haften. Dies ist möglicherweise mit Geometrieeffekten zu erklären.

Erstmalig eingeführt wurde hier in dieser Form die Solvationskonstante, so dass ein Vergleich mit Literaturdaten für diesen Prozessparameter nicht möglich ist. Bei flüssigen Partikeln kann darüber hinaus nur das Produkt $\kappa_{\text{sol}} \cdot L$ und nicht die Einzeltermine bestimmt werden. Bei fast allen Substanzen ist die Temperaturabhängigkeit des Solvationsprozesses negativ, wobei für HNO_3 die höchste Solvationsenthalpie mit $\Delta H_{\text{sol}} = -75 \text{ kJ mol}^{-1}$ erhalten wird.

Es wurde gezeigt, dass für inerte Substanzen die Aufnahmekoeffizienten γ unabhängig vom Haftkoeffizienten α sind und dieser nur bei reaktiven Substanzen bestimmt werden kann. Dann allerdings reagiert der Aufnahmekoeffizient auf Geschwindigkeitskonstanten oder Solvationskonstanten nicht sensitiv.

6 Literaturverzeichnis

- Abbatt**, J.P.D., und M.J. Molina, The heterogeneous reactions of $\text{HOCl} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ on ice and nitric acid trihydrate: Reaction probabilities and stratospheric implications, *GRL* 19 (1992), 461-464.
- Abbatt**, J.P.D., und M.J. Molina, Heterogeneous interactions of ClONO_2 and HCl on nitric acid trihydrate at 202 K, *JPC* 96 (1992a), 7674-7679.
- Abbatt**, J.P.D., K.D. Beyer, A.F. Fucaloro, J.R. McMahon, P.J. Wooldridge, R. Zhang und M.J. Molina, Interaction of HCl vapor with water-ice: Implications for the stratosphere, *JGR* 97 (1992b), 15819-15826.
- Abbatt**, J.P.D., Heterogeneous reaction of HOBr with HBr and HCl on ice surfaces at 228 K, *GRL* 21 (1994), 665-668.
- Abbatt**, J.P.D., Interactions of HBr , HCl , and HOBr with supercooled sulfuric acid solutions of stratospheric composition, *JGR* 100 (1995), 14009-14017.
- Abbatt**, J.P.D., Heterogeneous interactions of BrO and ClO : Evidence for BrO surface recombination and reaction with $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$, *GRL* 23 (1996), 1681-1684.
- Abbatt**, J.P.D., Interaction of HNO_3 with water-ice surfaces at temperatures of the free troposphere, *GRL* 24 (1997), 1479-1482.
- Abbatt**, J.P.D., und G.C.G. Waschewsky, Heterogeneous Interactions of HOBr , HNO_3 , O_3 , and NO_2 with Deliquescent NaCl Aerosols at Room Temperature, *JPC A* 102 (1998), 3719-3725.
- Ahmed**, M., C.J. Apps, R. Buesnel, C. Hughes, I.H. Hillier, N.E. Watt und J.C. Whitehead, Adsorption of N_xO_y -based molecules on large water clusters: An experimental and theoretical study, *JPC A* 101 (1997), 1254-1259.
- Ahmed**, M., C.J. Apps, C. Hughes, N.E. Watt und J.C. Whitehead, Adsorption of organic molecules on large water clusters, *JPC A* 101 (1997a), 1250-1253.
- Ahrens**, M.L., G. Maass, P. Schuster und H. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970), 6134.
- Allanic**, A., R. Oppliger und M.J. Rossi, Real-time kinetics of the uptake of HOBr and BrONO_2 on ice and in the presence of HCl in the temperature range 190-200 K, *JGR* 102 (1997), 23529-23541.
- Allanic**, A., und M.J. Rossi, Heterogeneous reactions of HOI on substrates of atmospheric importance, *JGR* 104 (1999), 18689-18696.
- Allanic**, A., H. van den Bergh, R. Oppliger und M.J. Rossi, The heterogeneous kinetics of the reactions $\text{ClONO}_2 + \text{HX/ice}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), $\text{BrONO}_2 + \text{HI/ice}$ and the reactivity of the interhalogens BrCl , ICl and IBr with HX/ice ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in the temperature range 180 to 205 K, *Zeitsch. Phys. Chem.* 214 (2000), 1479-1500.
- Ammann**, M., M. Kalberer, D.T. Jost, L. Tobler, E. Rössler, D. Piguet, H.W. Gäggeler und U. Baltensperger, Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses, *Nature* 395 (1998), 157-160.

- Antsupov**, E.V., G.I. Ksandopulo und Y.M. Gershenzon, *Sov. J. Chem. Phys.* **6** (1990), 2500.
- Atkins**, P.W., *Physikalische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, New York (1991)
- Baker**, J., A.F.M. Ashbourn und R.A. Cox, Heterogeneous reactivity of nitrous acid on submicron sulfuric acid aerosol, *PCCP* **1** (1999), 683-690.
- Baldwin**, A.C., und D.M. Golden, Heterogeneous atmospheric reactions: Sulfuric acid aerosols as tropospheric sinks, *Science* **206** (1979), 562-563.
- Barker**, J.R., (Hrsg.) *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*, Advanced Series in Physical Chemistry, Vol. 3, World Scientific, Singapur (1995)
- Barnaal**, D., und D. Slotfeldt-Ellingsen, Pulsed nuclear magnetic resonance studies of doped ice Ih, *JPC* **87** (1983), 4321-4325.
- Barone**, S.B., M.A. Zondlo und M.A. Tolbert, Investigation of the heterogeneous reactivity of HCl, HBr, and HI on ice surfaces, *JPC A* **103** (1999), 9717-9730.
- Barone**, S.B., M.A. Zondlo und M.A. Tolbert, A kinetic and product study of the hydrolysis of ClONO₂ on type I polar stratospheric cloud materials at 185 K, *JPC A* **101** (1997), 8643-8652.
- Bates**, R.G., und B.D. Pinching, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **42** (1949), 419
- Becker**, K.H., J. Kleffmann, R. Kurtenbach und P. Wiesen, Solubility of nitrous acid (HONO) in sulfuric acid solutions, in: P.M. Borrell, P. Borrell, K. Kelly, T. Cvitaš und W. Seiler (Hrsg.): *Proceedings of EUROTRAC Symposium '96*, Computational Mechanics Publications, Southampton (1996), 355-359.
- Behnke**, W., H.U. Krüger, V. Scheer und C. Zetzsch, Formation of atomic Cl from sea spray via photolysis of nitryl chloride: Determination of the sticking coefficient of N₂O₅ on NaCl aerosol, *J. Aerosol Sci.* **22** (1991), S609-S612.
- Behnke**, W., M. Elend, C. George, H.U. Krüger, V. Scheer und C. Zetzsch, Photocatalysis of tropospheric chemistry by sea spray, in: Warneck, P., *Heterogeneous and Liquid Phase Processes*, Springer Verlag, Berlin (1996), 153-162.
- Behnke**, W., C. George, V. Scheer und C. Zetzsch, Production and decay of ClONO₂ from the reaction of gaseous N₂O₅ with NaCl: Bulk and aerosols, *J. Geophys. Res.- Atm.* **102** (1997), 3795-3804.
- Behr**, P., J.R. Morris, M.D. Antman, B.D. Ringeisen, J.R. Splan und G.M. Nathanson, Reaction and Desorption of HCl and HBr following collisions with supercooled sulphuric acid, *GRL* **28** (2001), 1961-1964.
- Beichert**, P., und B.J. Finlayson-Pitts, Knudsen cell studies of the uptake of gaseous HNO₃ and other oxides of N on solid NaCl: The role of adsorbed water, *JPC* **100**, (1996), 15218-15228.
- Benkelberg**, H.-J., S. Hamm und P. Warneck, Henry's Law coefficients for aqueous solutions of acetone, acetaldehyde and acetonitrile, and equilibrium constants for the addition compounds of acetone and acetaldehyde with bisulfate, *J. Atm. Chem.* **20** (1995), 17-34.

- Berland**, B.S., M.A. Tolbert und S.M. George, Surface sensitivity studies of the reactive uptake of chlorine nitrate on ice, *JPC A* 101 (1997), 9954-9963.
- Betterton**, E.A., und M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988), 1415.
- Bongartz**, A., J. Kames, U. Schurath, Ch. George, Ph. Mirabel und J.L. Ponche, Experimental determination of HONO mass accommodation coefficients using 2 different techniques, *J. Atm. Chem.* 18 (1994), 149-169.
- Bongartz**, A., S. Schweighöfer, C. Roose und U. Schurath, The mass accommodation coefficient of ammonia on water, *J. Atm. Chem.* 20 (1995), 35-58.
- Boniface**, J., Q. Shi, Q. Li, J.L. Cheung, O.V. Rattigan, P. Davidovits, D.R. Worsnop, J.T. Jayne und C.E. Kolb, Uptake of gas-phase SO₂, H₂S, and CO₂ by aqueous solutions, *JPC A* 104 (2000), 7502-7510.
- Börensén**, C., U. Kirchner, V. Scheer, R. Vogt, R. Zellner, Mechanism and Kinetics of the Reactions of NO₂ or HNO₃ with Alumina as a Mineral Dust Model Compound, *JPC A* 104 (2000), 5036-5045.
- Börensén**, C, Kinetische und mechanistische Untersuchung der heterogenen Reaktionen von Stickoxiden an Mineralstaub-Oberflächen, Dissertation, Essen (2000).
- Boyce**, S.D., und M.R. Hoffmann, *JPC* 88 (1984), 4740.
- Brown**, D.E., S.M. George, C. Huang, E.K.L. Wong, K.B. Rider, R.S. Smith und B.D. Kay, H₂O condensation coefficient and refractive index for vapor-deposited ice from molecular beam and optical interference measurements, *JPC* 100 (1996), 4988-4995.
- Brown**, R.L., Tubular flow reactors with first-order kinetics, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 83 (1978), 1-18.
- Cabelli**, D.E., B.H.J. Bielski und J. Holcman, Interaction between copper(II)-arginine complexes and HO₂/O₂⁻ radicals; a pulse radiolytic study, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987), 3665-3669.
- Caloz**, F., Laboratory kinetic studies of heterogeneous processes relevant to the marine troposphere, Nr. 1628, Dissertation, École Polytechnique Fédérale Lausanne, Schweiz (1997)
- Carslaw**, K.S., und Th. Peter, Uncertainties in reactive uptake coefficients for solid stratospheric particles – 1. Surface chemistry, *GRL* 24 (1997), 1743-1746.
- Carstens**, T., C. Wunderlich und U. Schurath, Temperature dependence of mass accommodation of NH₃ on water and uptake of H₂O₂ using the Liquid Jet technique, in: P.M. Borrell, P. Borrell, K. Kelly, T. Cvitaš und W. Seiler (Hrsg.): *Proceedings of EUROTRAC Symposium '96*, Computational Mechanics Publications, Southampton (1996), 345-348.
- Chaix**, L., H. van den Bergh und M.J. Rossi, Real-time kinetic measurements of the condensation and evaporation of D₂O molecules on ice at 140K < T < 220K, *JPC A* 102 (1998), 10300-10309.

- Chaix**, L., A. Allanic und M.J. Rossi, Heterogeneous chemistry of HOBr on different types of ice and on ice doped with HCl, HBr, and HNO₃ at 175 K < T < 215 K, *JPC A* 104 (2000), 7268-7277.
- Chameides**, W.L., und A.W. Stelson, Aqueous-phase chemical processes in deliquescent seasalt aerosols, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 96 (1992), 461-470.
- Chameides**, W.L., The photochemistry of a remote marine stratiform cloud, *JGR* 89 (1984), 4739-4755.
- Choi**, W., und M.T. Leu, Nitric acid uptake and decomposition on black carbon (soot) surfaces: Its implications for the upper troposphere and lower stratosphere, *JPC A* 102 (1998), 7618-7630.
- Chu**, L.T., M.T. Leu und L.F. Keyser, Uptake of HCl in water ice and nitric acid films, *JPC* 97 (1993), 7779-7785.
- Chu**, L.T., M.T. Leu und L.F. Keyser, Heterogeneous reactions of HOCl + HCl → Cl₂ + H₂O and ClONO₂ + HCl → Cl₂ + HNO₃ on ice surfaces at polar stratospheric conditions, *JPC* 97 (1993a), 12798-12804.
- Chu**, L.T., und J.W. Heron, Uptake of HBr on ice at polar atmospheric conditions, *GRL* 22 (1995), 3211-3214.
- Chu**, L.T., und L. Chu, Uptake and interaction of HI on ice films, *JPC B* 101 (1997), 6271-6275.
- Chu**, L., und L.T. Chu, Heterogeneous interaction and reaction of HOBr on ice films, *JPC A* 103 (1999), 8640-8649.
- Chu**, L., und L.T. Chu, Heterogeneous reaction HOCl + HBr → BrCl + H₂O on ice films, *JPC A* 103 (1999a), 691-699.
- Clegg**, S.L., und P. Brimblecombe, Solubility of ammonia in pure aqueous and multicomponent solutions, *JPC* 93 (1989), 7237-7248.
- Cooper**, P.L., und J.P.D. Abbatt, Heterogeneous interactions of OH and HO₂ radicals with surfaces characteristic of atmospheric particular matter, *JPC* 100 (1996), 2249-2254.
- Coulson**, J.M., und J.F. Richardson: *Chemical Engineering, Vol. III*, Pergamon Press, Oxford (1971)
- Crutzen**, P.J., und F. Arnold, Nitric acid formation in the cold Antarctic stratosphere: A major cause for the springtime ozone hole. *Nature* 324 (1986), 651-655.
- Davidovits**, P., J.T. Jayne, S.X. Duan, D.R. Worsnop, M.S. Zahniser und C.E. Kolb, Uptake of gas molecules by liquids: A Model, *JPC* 95 (1991), 6337-6340.
- Davies**, J.A., und R.A. Cox, Kinetics of the heterogeneous reaction of HNO₃ with NaCl: Effect of water vapor, *JPC A* 102 (1998), 7631-7642.
- De Gouw**, J.A., und E.R. Lovejoy, Reactive uptake of ozone by liquid organic compounds, *GRL* 25 (1998), 931-934.
- De Haan**, D.O., und J.W. Birks, Heterogeneous reactions of chlorine peroxide with halide ions, *JPC A* 101 (1997), 8026-8034.

- De Haan**, D.O., und B.J. Finlayson-Pitts, Knudsen cell studies of the reaction of gaseous nitric acid with synthetic sea salt at 298 K, *JPC A* 101 (1997), 9993-9999.
- Delaney**, L.J., R.W. Houston und L.C. Eagleton, *Chem. Eng. Sci.* 19 (1964), 105.
- DeMore**, W.B., S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb und M.J. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling, Evaluation 11, *JPL Publication* 97-4 (1997)
- Diehl**, K., S.K. Mitra und H.R. Pruppacher, A laboratory study of the uptake of HNO₃ and HCl vapor by snow crystals and ice sheres at temperatures between 0 and -40°C, *Atmos. Environ.* 29 (1995), 975-981.
- Dlugokencky**, E.J., und A.R. Ravishankara, Laboratory measurements of direct ozone loss on ice and doped-ice surfaces, *GRL* 19 (1992), 41-44.
- Dominé**, F., und L. Rey-Hanot, Adsorption isotherms of acetone on ice between 193 and 213 K, *GRL* 29 (2002), 1873, doi: 10.1029/2002GL015078.
- Donaldson**, D.J., A.R. Ravishankara und D.R. Hanson, Detailed study of HOCl + HCl → Cl₂ + H₂O in sulfuric acid, *JPC A* 101 (1997), 4717-4725.
- Donaldson**, D.J., Adsorption of atmospheric trace gases at the air-water interface. 1. NH₃, *JPC A* 103 (1999), 62-70.
- Donaldson**, D.J., Adsorption of atmospheric trace gases at the air-water interface. 2. C₁-C₄ alcohols, acids, and acetone, *JPC A* 103 (1999a), 871-876.
- Eigen**, M., und K. Kustin, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1962), 1355.
- Elliot**, A.J., D.R. McCracken, G.V. Buxton und N.D., Estimation of rate constants for near-diffusion-controlled reactions in water at high temperatures, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86, (1990), 1539-1547.
- Elrod**, M.J., R.E. Koch, J.E. Kim und M.J. Molina, HCl vapour pressures and reaction probabilities for ClONO₂ + HCl on liquid H₂SO₄-HNO₃-HCl-H₂O solutions, *Faraday Discuss.* 100 (1995), 269-278.
- Exner**, M., H. Herrmann und R. Zellner, Laser-based studies of reactions of the nitrate radical in aqueous solution, *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie* 96 (1992), 470-477.
- Fairbrother**, D.H., und G.A. Somorjai, Equilibrium surface composition on sulphuric acid films in contact with various atmospheric gases (HNO₃, CO₂, CH₂O, Cl₂, NO, NO₂), *JPC B* 104 (2000), 4649-4652.
- Faraday**, M., *Philos. Mag.* 17 (1859), 162.
- Farman**, J.C., B.J. Gardiner und D.D. Shanklin, Large losses of total ozone in the Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature* 315 (1985), 207-210.
- Febo**, A., C. Perrino und I. Allegrini, Measurement of nitrous acid in Milan, Italy, by DOAS and diffusion denuders, *Atmos. Environ.* 30 (1996), 3599-3609.
- Feigelson**, E.M., *Radiation in a cloudy atmosphere*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster (1984)

- Fenter**, F.F., F. Caloz und M.J. Rossi, Kinetics of nitric acid uptake by salt, *JPC* 98 (1994), 9801-9810.
- Fenter**, F.F., F. Caloz und M.J. Rossi, Heterogeneous kinetics of N_2O_5 uptake on salt, with a systematic study of the role of surface presentation (for N_2O_5 and HNO_3), *JPC* 100 (1996), 1008-1019.
- Fenter**, F.F., und M.J. Rossi, Heterogeneous kinetics of HONO on H_2SO_4 solutions and on ice: Activation of HCl, *JPC* 100 (1996), 13765-13775.
- Fenter**, F.F., und M.J. Rossi, Heterogeneous Reaction of NO_3 with Ice and Sulfuric Acid Solutions: Upper Limits for the Uptake Coefficients, *JPC A* 101 (1997), 4110-4113.
- Ferm**, M., und A. Sjödin, A sodium carbonate coated denuder for determination of nitrous acid in the atmosphere, *J. Atm. Chem.* 19 (1985), 979-983.
- Fickert**, S., F. Helleis, J.W. Adams, G.K. Moortgat und J.N. Crowley, Reactive uptake of ClNO_2 on aqueous bromide solutions, *JPC A* 102 (1998), 10689-10696.
- Fickert**, S., J.W. Adams und J.N. Crowley, Activation of Br_2 and BrCl via uptake of HOBr onto aqueous salt solutions, *JGR* 104 (1999), 23719-23727.
- Finlayson-Pitts**, B.J., Reaction of NO_2 with NaCl and atmospheric implications of NOCl formation, *Nature* 306 (1983), 676-677.
- Finlayson-Pitts**, B.J., und J.N. Pitts, *Atmospheric Chemistry*, John Wiley and Sons, New York (1986)
- Flückiger**, B., A. Thielmann, L. Gutzwiller und M.J. Rossi, Real time kinetics and thermochemistry of the uptake of HCl, HBr and HI on water ice in the temperature range 190 to 210 K, *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie* 102 (1998), 915-928.
- Frenzel**, A., V. Scheer, R. Sikorski, Ch. George, W. Behnke und C. Zetzsch, Heterogeneous Interconversion Reactions of BrNO_2 , ClNO_2 , Br_2 , and Cl_2 , *JPC A* 102 (1998), 1329-1337.
- Fried**, A., B.E. Henry, J.G. Calvert und M. Mozurkewich, The reaction probability of N_2O_5 with sulfuric acid aerosols at stratospheric temperatures and compositions, *JGR* 99 (1994), 3517-3532.
- Fuchs**, N.A., und A.G. Sutugin, *Highly dispersed aerosols*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI (1970)
- Fuller**, E.N., K. Ensley und J.C. Giddings, Diffusion of halogenated hydrocarbons in Helium. The effect of structure on collision cross sections, *JPC* 73 (1969), 3679-3685.
- Gardner**, J.A., L.R. Watson, Y.G. Adewuyi, P. Davidovits, M.S. Zahniser, D.R. Worsnop und C.E. Kolb, Measurement of the mass accommodation coefficient of $\text{SO}_2(\text{g})$ on water droplets, *JGR* 92 (1987), 10887-10895.
- Geiger**, F.M., J.M. Hicks und A.C. de Dias, Ab initio study of HOCl, HCl, H_2O , and Cl_2 interacting with four water molecules, *JPC A* 102 (1998), 1514-1522.

- George, Ch., J.L. Ponche, Ph. Mirabel, W. Behnke, V. Scheer und C. Zetzsch**, Study of the uptake of N_2O_5 by water and NaCl solutions, *JPC* 98 (1994), 8780-8784.
- George, Ch., W. Behnke, V. Scheer, C. Zetzsch, L. Magi, J.L. Ponche und Ph. Mirabel**, Fate of ClONO_2 over aqueous solutions containing iodide, *GRL* 22 (1995), 1505-1508.
- Gerecke, A., L. Gutzwiller und M.J. Rossi**, HONO formation resulting from heterogeneous interaction of NO_2 with flame soot: chemical kinetics from laboratory experiments, (2000) *submitted to Atmospheric Environment*
- Gershenzon, Y.M., A.V. Ivanov, S.I. Kucheryavyi und V.B. Rozenshtein**, *Kinetika y Kataliz* 27 (1986), 1069
- Gershenzon, Y.M., V.M. Grigorieva, A.V. Ivanov und R.G. Remorov**, O_3 and OH sensitivity to heterogeneous sinks of HO_x and CH_3O_2 on aerosol particles, *Faraday Discuss. 100* (1995), 83-100.
- Gershenzon, M.Y., S. Il'in, NG. Fedotov, Y.M. Gershenzon, E.V. Aparina, V.V. Zelenov**, The mechanism of reactive NO_3 uptake on dry NaX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), *J. Atm. Chem.* 34 (1999), 119-135.
- Geyer, A., B. Alicke, S. Konrad, T. Schmitz, J. Stutz und U. Platt**, Chemistry and oxidation capacity of the nitrate radical in the continental boundary layer near Berlin, *JGR* 106 (2001), 8013-8025.
- Golden D.M., JA. Manion, CM. Reihs, MA. Tolbert**, Heterogeneous Chemistry on global stratospheric particulate: Reaction of ClONO_2 and N_2O_5 on sulfuric acid surfaces, in *CHEMRAWN VII ...*(1993)
- Goodman, A.L., T.M. Miller und V.H. Grassian**, Heterogeneous reactions of NO_2 on NaCl and Al_2O_3 particles, *Journal of Vacuum Science and Technology* 16 (1998), 2585-2590.
- Goodman, A.L., G.M. Underwood und V.H. Grassian**, Heterogeneous reaction of NO_2 : Characterization of gas-phase and adsorbed products from the reaction, $2 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{a}) \rightarrow \text{HONO}(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{a})$ on hydrated silica particles, *JPC A* 103 (1999), 7217-7223.
- Goodman, A.L., G.M. Underwood und V.H. Grassian**, A laboratory study of the heterogeneous reaction of nitric acid on calcium carbonate particles, *JGR* 105 (2000), 29053-29064.
- Gratpanche, F., und J.P. Sawerysyn**, Uptake coefficients of NO_3 radicals on solid surfaces of sea-salts, *Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique* 96 (1999), 213-231.
- Gray, D.E.**, *American Institute of Physics Handbook*, Mc Graw-Hill, New York (1972).
- Hanson, D.R., und A.R. Ravishankara**, The reaction probabilities of ClONO_2 and N_2O_5 on polar stratospheric cloud materials, *JGR* 96 (1991), 5081-5090.
- Hanson, D.R., und A.R. Ravishankara**, The reaction probabilities of ClONO_2 and N_2O_5 on 40 to 75% sulfuric acid solutions, *JGR* 96 (1991a), 17307-17314.

- Hanson, D.R.**, The uptake of HNO_3 onto ice, NAT, and frozen sulfuric acid, *GRL* 19 (1992), 2063-2066.
- Hanson, D.R.**, und A.R. Ravishankara, Investigation of the reactive and nonreactive processes involving ClONO_2 and HCl on water and nitric acid doped ice, *JPC* 96 (1992a), 2682-2691.
- Hanson, D.R.**, und A.R. Ravishankara, Heterogeneous chemistry of HBr and HF , *JPC* 96 (1992b), 9441-9446.
- Hanson, D.R.**, J.B. Burkholder, C.J. Howard und A.R. Ravishankara, Measurement of OH and HO_2 radical uptake coefficients on water and sulfuric acid surfaces, *JPC* 96 (1992), 4979-4985.
- Hanson, D.R.**, und A.R. Ravishankara, Reaction of ClONO_2 with HCl on NAT, NAD, and frozen sulfuric acid and hydrolysis of N_2O_5 and ClONO_2 on frozen sulfuric acid, *J. Geophys. Res.-Atm.* 98 (1993), 22931-22936.
- Hanson, D.R.**, und A.R. Ravishankara, Reactions of halogen species on ice surfaces. in: H. Niki und K.H. Becker (Hrsg.): *The tropospheric chemistry of ozone in the polar regions*, NATO ASI Series (I 7), Springer Verlag, New York, (1993a), 281-290.
- Hanson, D.R.**, und A.R. Ravishankara, Uptake of HCl and HOCl onto sulfuric acid: Solubilities, diffusivities, and reaction, *JPC* 97 (1993b), 12309-12319.
- Hanson, D.R.**, und E.R. Lovejoy, The uptake of N_2O_5 onto small sulfuric acid particles, *GRL* 21 (1994), 2401-2404.
- Hanson, D.R.**, und A.R. Ravishankara, Reactive uptake of ClONO_2 onto sulfuric acid due to reaction with HCl and H_2O , *JPC* 98 (1994), 5728-5735.
- Hanson, D.R.**, und A.R. Ravishankara, Heterogeneous reactions in sulfuric acid aerosols: A framework for model calculations, *JGR* 99 (1994a), 3615-3629.
- Hanson, D.R.**, und E.R. Lovejoy, The reaction of ClONO_2 with submicrometer sulfuric acid aerosol, *Science* 267 (1995), 1326-1328.
- Hanson, D.R.**, und A.R. Ravishankara, Heterogeneous chemistry of bromine species in sulfuric acid under stratospheric conditions, *GRL* 22 (1995), 385-388.
- Hanson, D.R.**, und E.R. Lovejoy, Heterogeneous reactions in liquid sulfuric acid: $\text{HOCl} + \text{HCl}$ as a model system, *JPC* 100 (1996), 6397-6405.
- Hanson, D.R.**, A.R. Ravishankara und E.R. Lovejoy, Reaction of BrONO_2 with H_2O on submicron sulfuric acid aerosol and the implications for the lower stratosphere, *JGR* 101 (1996), 9063-9069.
- Hanson, D.R.**, Reaction of N_2O_5 with H_2O on bulk liquids and on particles and the effect of dissolved HNO_3 , *GRL* 24 (1997), 1087-1090.
- Hanson, D.R.**, Surface-specific reactions on liquids, *JPC B* 101 (1997a), 4998-5001.
- Hanson, D.R.**, Reaction of ClONO_2 with H_2O and HCl in sulfuric acid and $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ mixtures, *JPC A* 102 (1998), 4794-4807.

- Harker**, A.B., und D.R. Strauss, Kinetics of the the heterogeneous hydrolysis of dinitrogen pentoxide over the temperature range 214-263 K, *Fed. Aviat. Admin. Publ. FAA-EE-81-3*, Rockwell Int. Sci. Cent., Thousand Oaks, Calif. (1981).
- Harrison** R.M., und G.M. Collins, Measurements of reaction coefficients of NO₂ and HONO on aerosol particles, *J. Atmos. Chem.* 30 (1998), 397-406.
- Haynes**, D.R., N.J. Tro und S.M. George, Condensation and evaporation of H₂O on ice surfaces, *JPC* 96 (1992), 8504-8509.
- Hendricks**, J., Modellstudien zur Bedeutung heterogener Reaktionen auf und in Sulfataerosolen für die Phototchemie der Tropopausenregion mittlerer Breiten, Dissertation, *Mitteilungen aus dem Institut für Geophysik und Meteorologie der Universität zu Köln, Heft 122* (1997), 73.
- Henson**, B.F., K.R. Wilson und J.M. Robinson, A physical adsorption model of the dependence of ClONO₂ heterogeneous reactions on relative humidity, *GRL* 23 (1996), 1021-1024.
- Herrmann**, H., B. Ervens, H.W. Jacobi, R. Wolke, P. Nowacki und R. Zellner, CAPRAM2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry, *J. Atm. Chem.* 36 (2000), 213-284.
- Hoffmann**, M.R., On the kinetics and mechanism of oxidation of aquated sulfur dioxide by ozone, *Atm. Environ.* 20 (1986), 1145-1154.
- Horn**, A.B., T. Koch, M.A. Chesters, M.R.S. McCoustra, J.R. Sodeau, A low-temperature infrared study of the reactions of the stratospheric NO_y reservoir species dinitrogen pentoxide with water ice, 80-160 K, *JPC* 98 (1994), 946-951.
- Hu**, J.H., Q. Shi, P. Davodovits, D.R. Worsnop, M.S. Zahniser und C.E. Kolb, Reactive uptake of Cl₂ and Br₂ by aqueous surfaces as a function of Br⁻ and I⁻ ion concentration. The effect of chemical radicals at the interface, *JPC* 99 (1995), 8768-8776.
- Hu**, J.H., und J.P.D. Abbatt, Reaction probabilities for N₂O₅ hydrolysis on sulfuric acid and ammonium sulfate aerosols at room temperature, *JPC* 101 (1997), 871-878.
- Hudson**, P.K., K.L. Foster, M.A. Tolbert, S.M. George, S.R. Carlo und V.H. Grassian, HBr uptake on ice: Uptake coefficient, H₂O/HBr hydrate formation, and H₂O desorption kinetics, *JPC A* 105 (2001), 694-702.
- Huff**, A.K., und J.P.D. Abbatt, Gas-phase Br₂ production in heterogeneous reactions of Cl₂, HOCl, and BrCl with halide-ice surfaces, *JPC A* 104 (2000), 7284-7293.
- Huie**, R.E., und P. Neta, Kinetics of one-electron transfer reactions involving ClO₂ and NO₂, *JPC* 90 (1986), 1193-1198.
- Huthwelker**, T., Th. Peter, B.P. Luo, S.L. Clegg, K.S. Carslaw und P. Brimblecomb, Solubility of HOCl in water and aqueous H₂SO₄ to stratospheric temperatures, *J. Atm. Res.* 21 (1995), 81-95.
- Il'in**, S.D., V.V. Selikhanovich, Y.M. Gershenzon und V.B. Rozenshtein, *Sov. J. Phys. Chem.* 8 (1992), 1858.

- Imamura**, T., Y. Rudich, R.K. Talukdar, R.W. Fox und A.R. Ravishankara, Uptake of NO_3 on Water Solutions: Rate Coefficients for Reactions of NO_3 with Cloud Water Constituents, *JPC A* 101 (1997), 2316-2322.
- Imamura**, T., und H. Akiyoshi, Uptake of acetone into sulphuric-acid solutions, *GRL* 27 (2000), 1419-1422.
- Iraci**, L.T., und M.A. Tolbert, Heterogeneous interaction of formaldehyde with cold sulfuric acid: Implications for the upper troposphere and the lower stratosphere, *JGR* 102 (1997), 16099-16107.
- Isakson**, M.J., und G.O. Sitz, Adsorption and Desorption of HCl on ice, *JPC A* 103 (1999), 2044-2049.
- IUPAC**: Subcommittee for Gas Kinetic Data Evaluation, Heterogeneous Data Sheets, <http://iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/het.php> (2001)
- Jacob**, D.J., Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmos. Environ.* 34 (2000), 2131-2159.
- Jayne**, J.T., P. Davidovits, D.R. Worsnop, M.S. Zahniser und C.E. Kolb, Uptake of SO_2 (g) by aqueous surfaces as a function of pH: the effect of chemical reaction at the interface, *JPC* 94 (1990), 6041-6048.
- Jayne**, J.T., S.X. Duan, P. Davidovits, D.R. Worsnop, M.S. Zahniser und C.E. Kolb, Uptake of gas-phase alcohol and organic acid molecules by water surfaces, *JPC* 95 (1991), 6329-6336.
- Jayne**, J.T., S.X. Duan, P. Davidovits, D.R. Worsnop, M.S. Zahniser und C.E. Kolb, Uptake of gas-phase aldehydes by water surfaces, *JPC* 96 (1992), 5452-5460.
- Jayne**, J.T., D.R. Worsnop, C.E. Kolb, E. Swartz und P. Davidovits, Uptake of gas-phase formaldehyde by aqueous acid surfaces, *JPC* 100 (1996), 8015-8022.
- Jayne**, J.T., U. Pöschl, Y.-M. Chen, D. Dai, L.T. Molina, D.R. Worsnop, C.E. Kolb und M. Molina, Pressure and temperature dependence of the gas-phase reaction of SO_3 with H_2O and the heterogeneous reaction of SO_3 and $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ surfaces, *JPC A* 101 (1997), 10000-10011.
- Jech**, D.D., P.G. Easley, B.B. Krieger, Kinetics of reactions between free radicals and surfaces (aerosols) applicable to atmospheric chemistry, in D.R. Schryer (Hrsg.): *Heterogeneous Atmospheric Chemistry*, AGU Press Washington DC (1982), 107-122.
- Jiang**, P.Y., Y. Katsamura, K. Ishigure und Y. Yoshida, Reduction potential of the nitrate radical in aqueous solution, *Inorganic Chemistry* 31 (1992), 3135-3136.
- Kalberer**, M, K. Tabor, M. Ammann, Y. Parrat, E. Weingartner, D. Piquet, E. Rössler, D.T. Jost, A. Türlér, H.W. Gäggeler und U. Baltensperger, Heterogeneous Chemical Processing of $^{13}\text{NO}_2$ by Monodisperse Carbon Aerosols at Very Low Concentration, *JPC* 100 (1996), 15487-15493.
- Kalberer**, M, M. Ammann, F. Arens, H.W. Gäggeler und U. Baltensperger, Heterogeneous formation of nitrous acid (HONO) on soot aerosol particles, *J. Geophys. Res.- Atm.* 104 (1999), 13825-13832.

- Kames, J.**, und U. Schurath, Henry's law and hydrolysis-rate constants for peroxyacetyl nitrates (PANs) using a homogeneous gas-phase source, *J. Atm. Chem.* **21** (1995), 151-164.
- Kamm, S.**, O. Möhler, K.H. Naumann, H. Saathoff und U. Schurath, in *1st Workshop of the EUROTRAC-2 Subproject Chemical Mechanism Development*, M. Ammann und R. Lorenzen (Hrsg.), PSI Proceedings 97-02, Zürich (1997), 29
- Kanakidou, M.**, H.B. Singh, K.M. Valentin und P.J. Crutzen, A two-dimensional model study of ethane and propane oxidation in the troposphere, *JGR* **96** (1991), 15395-15413.
- Karlsson, R.**, und J. Ljungström, Nitrogen dioxide and sea-salt particles- A laboratory study, *J. Aerosol Sci.* **26** (1995), 39-50.
- Katsamura, Y.**, P.Y. Jiang, R. Nagaishi, T. Oishi, K. Ishigure und Y. Yoshida, Pulse radiolysis study of aqueous nitric acid solutions. Formation mechanism, yield, and reactivity of NO₃ radicals, *JPC* **95** (1991), 4435-4439.
- Kaufman, F.**, Reactions of oxygen atoms, *Progress in Reaction Kinetics* **1** (1961), 1-39.
- Kee, R.J.**, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M.E. Coltrin und J.A. Miller, A FORTRAN computer package for the evaluation of gas-phase, multicomponent transport properties, *Sandia Natl. Lab. Tech. Rep. SAND86-8246* (1986), 46ff.
- Kenner, R.D.**, I.C. Plumb und K.R. Ryan, Laboratory measurements of the loss of ClO on pyrex, ice and NAT at 183 K, *GRL* **20** (1993), 193-196.
- Keyser, L.F.**, S.B. Moore und M.T. Leu, Surface reaction and pore diffusion in flow-tube reactors, *JPC* **95** (1991), 5496-5502.
- Keyser, L.F.**, und M.T. Leu, Surface areas and porosities of ices used to simulate stratospheric clouds, *J. Colloid Interface Sci.* **155** (1993), 137-145.
- Kirchner, U.**, Th. Benter und R.N. Schindler, Experimental verification of gas phase bromine enrichment in reactions of HOBr with sea salt doped ice surfaces, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101** (1997), 975-977.
- Kirchner, U.**, V. Scheer und R. Vogt, FTIR spectroscopic investigation of the mechanism and kinetics of the heterogeneous reactions of NO₂ and HNO₃ with soot, *JPC A* **104** (2000), 8908-8915.
- Kirchner, W.**, F. Welter, A. Bongartz, J. Kames, S. Schweighoefer und U. Schurath, Trace gas exchange at the air/water interface: Measurements of mass accommodation coefficients, *J. Atm. Chem.* **10** (1990), 427-449.
- Klassen J.K.**, Z. Hu und L.R. Williams, Diffusion coefficients for HCl and HBr in 30 wt % to 72 wt % sulfuric acid at temperatures between 220 and 300 K, *JGR* **103** (1998), 16197-16202.
- Klassen J.K.**, J. Lynton, D.M. Golden und L.R. Williams, Solubility of acetone in low-temperature (210 – 240 K) sulphuric acid solutions, *JGR* **104** (1999), 26355-26361.
- Kleffmann, J.**, K.H. Becker und P. Wiesen, Heterogeneous NO₂ conversion processes on acid surfaces: Possible atmospheric implications, *Atmos. Environ.* **32** (1998), 2721-2729.

- Kleffmann, J., K.H. Becker und P. Wiesen**, Investigation of the heterogeneous NO_2 conversion on perchloric acid surfaces, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 94* **(1998a)**, 3289-3292.
- Kleffmann, J., K.H. Becker, M. Lackhoff und P. Wiesen**, Heterogeneous conversion of NO_2 on carbonaceous surfaces, *PCCP 1* **(1999)**, 5443-5450.
- Knox, C.J.H., und L.F. Philips**, Capillary-wave model of gas-liquid exchange, *JPC B 102* **(1998)**, 8469-8472.
- Koch, T.G., und M.J. Rossi**, Direct measurement of surface residence times: Nitryl chloride and chlorine nitrate on alkali halides at room temperature, *JPC A 102* **(1998)**, 9193-9201.
- Koch, T.G., H. van den Bergh und M.J. Rossi**, A molecular diffusion tube study of N_2O_5 and HONO_2 interacting with NaCl and KBr at ambient temperature, *PCCP 1* **(1999)**, 2687-2694.
- Kondratyev, K.Y.**, *Climatic Effects of aerosols and clouds*, Springer Verlag, London, Berlin, Heidelberg, New York **(1999)**
- Koros, R.M., J.M. Deckers, R.P. Andres und M. Boudart**, *Chem. Eng. Sci. 19* **(1962)**, 941.
- Kozak-Channing, L.F., und G.R. Heltz**, Solubility of ozone in aqueous solution of 0-0,6 M ionic strength at 5-30°C, *Environ. Sci. Technol. 17* **(1983)**, 145-149.
- Kramers, H., und S. Stremerding**, *Appl. Sci. Res. A. 3* **(1953)**, 73.
- Kutsuna, S., K. Takeuchi und T. Ibusuki**, Laboratory study on heterogeneous degradation of methyl chloroform (CH_3CCl_3) on aluminosilica clay minerals as its potential tropospheric sink, *JGR 105* **(2000)**, 6611-6620.
- Langer, S., R.S. Pemberton und B.J. Finlayson-Pitts**, Diffuse Reflectance Infrared Studies of the reaction of Synthetic Sea Salt mixtures with NO_2 : A key role for hydrates in the kinetics and mechanism, *JPC A 101* **(1997)**, 1277-1286.
- Langmuir, I.**, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc. 40* **(1918)**, 1361-1403.
- Laux, J.M., J.C. Hemminger und B.J. Finlayson-Pitts**, X-Ray photoelectron spectroscopic studies of the heterogeneous reaction of gaseous nitric acid with sodium chloride – Kinetics and contribution to the chemistry of the marine troposphere, *GRL 21* **(1994)**, 1623-1626.
- Laux, J.M., T.F. Fister, B.J. Finlayson-Pitts und J.C. Hemminger**, X-Ray photoelectron spectroscopic studies of the effects of ultrathin nitrate layers on NaCl , *JPC 100* **(1996)**, 19891-19897.
- Lee, J.H., und I.N. Tang**, Accomodation coefficients of gaseous NO_2 on water surfaces, *Atmos. Environ. 22* **(1988)**, 1147-1151.
- Lee, J.H., und S.E. Schwartz**, Reaction kinetics of nitrogen dioxide with liquid water at low partial pressure, *JPC 85* **(1981)**, 840-848.
- Lelieveld, J., und P.J. Crutzen**, The role of clouds in tropospheric photochemistry, *J. Atm. Chem. 12* **(1991)**, 229-267.

- Leu, M.-T.**, Heterogeneous reactions of N_2O_5 with H_2O and HCl on ice surfaces: Implications for Antarctic ozone depletion, *GRL* 15 (1988), 851-854.
- Leu, M.-T.**, Laboratory studies of sticking coefficients and heterogeneous reactions important in the Antarctic stratosphere, *GRL* 15 (1988a), 17-20.
- Leu, M.-T.**, S.B. Moore und L.F. Keyser, Heterogeneous reactions of ClONO_2 and HCl on Type I PSCs, *JPC* 95 (1991), 7763-7771.
- Leu, M.-T.**, R.S. Timonen, L.F. Keyser und Y.L. Yung, Heterogeneous reaction of $\text{HNO}_3(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g}) + \text{NaNO}_3(\text{s})$ and $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{ClONO}_2(\text{g}) + \text{NaNO}_3(\text{s})$, *JPC* 99 (1995), 13203-13212.
- Leu, M.-T.**, R.S. Timonen und L.F. Keyser, Kinetics of the Heterogeneous Reaction $\text{HNO}_3(\text{g}) + \text{NaBr}(\text{s}) \leftrightarrow \text{HBr}(\text{g}) + \text{NaNO}_3(\text{s})$, *JPC A* 101 (1997), 278-282.
- Li, P.**, K.A. Perreau, E. Covington, C.H. Song, G.R. Carmichael und V.H. Grassian, Heterogeneous reactions of volatile organic compounds on oxide particles of the most abundant crustal elements: Surface reactions of acetaldehyde, acetone, and propionaldehyde on SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , and CaO , *JGR* 106 (2001), 5517-5529.
- Lide, D.R.** und H.P.R. Frederikse (Hrsg.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 75. Auflage (1994)
- Livingston, F.E.**, und B.J. Finlayson-Pitts, The reaction of N_2O_5 with solid NaCl at 298 K: Estimated lower limit to the reaction probability and its potential role in tropospheric and stratospheric chemistry, *GRL* 18 (1991), 17-20.
- Longfellow, C.A.**, T. Imamura, A.R. Ravishankara und D.R. Hanson, HONO solubility and heterogeneous reactivity on sulfuric acid surfaces, *JPC A* 102 (1998), 3323-3332.
- Longfellow, C.A.**, A.R. Ravishankara und D.R. Hanson, Reactive uptake on hydrocarbon soot: Focus on NO_2 , *J. Geophys. Res.-Atm.* 104 (1999), 13833-13840.
- Longfellow, C.A.**, A.R. Ravishankara und D.R. Hanson, Reactive and nonreactive uptake on hydrocarbon soot: HNO_3 , O_3 , and N_2O_5 , *JGR* 105 (2000), 24345-24350.
- Lovejoy, E.R.**, und D.R. Hanson, Measurement of the kinetics of reactive uptake by submicron sulfuric acid particles, *JPC* 99 (1995), 2080-2087.
- Luna, M.**, F. Rieutord, N.A. Melman, Q. Dai und M. Salmeron, Adsorption of water on alkali halide surfaces by Scanning Polarization Force microscopy, *JPC A* 102 (1998), 6793-6800.
- Luo, B.P.**, S.L. Clegg, Th. Peter, R. Müller und P.J. Crutzen, HCl solubility and liquid diffusion in aqueous sulfuric acid under stratospheric conditions, *GRL* 21 (1994), 49-52.
- Magi, L.**, F. Schweitzer, C. Pallares, S. Cherif, P. Mirabel und Ch. George, Investigation of the uptake rate of ozone and methyl hydroperoxide by water surfaces, *JPC A* 101 (1997), 4943-4949.
- Martin, L.R.**, H.S. Judeikis und M. Wun, Heterogeneous reactions of Cl and ClO in the stratosphere, *JGR* 85 (1980), 5511-5518.

- McElroy**, M.B., R.J. Salawitch, F.C. Wofsy und J.A. Logan, Reduction of Antarctic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine, *nature* 321 (1986), 759-762.
- McTigue**, P.T., und J.M. Sime, The basic strength of formaldehyde, *Aust. J. Chem.* 16 (1963), 592-595.
- Mertes**, S., und A. Wahner, Uptake of nitrogen dioxide and nitrous acid on aqueous surfaces, *JPC* 99 (1995), 14000-14006.
- Middlebrook**, A.M., B.G. Koehler, L.S. McNeill und M.A. Tolbert, Formation of model polar stratospheric cloud films, *GRL* 19 (1992), 2417-2420.
- Mirabel**, Ph., Ch. George, L. Magi und J.L. Ponche, Gas-liquid interactions, in Warneck, P., *Heterogeneous and Liquid Phase Processes*, Springer Verlag, Berlin (1996), 175-181.
- Moise**, T., und Y. Rudich, Reactive uptake of ozone by proxies for organic aerosols: Surface versus bulk processes, *JGR* 105 (2000), 14667-14676.
- Molina**, M.J., T.L. Tso, L.T. Molina, C.Y. Wang, Antarctic stratospheric chemistry of chlorine nitrate, hydrogen chloride, and ice: Release of active chlorine, *Science* 238 (1987), 1253-1257.
- Molina**, M.J., L.T. Molina, R. Zhang, R.F. Meads und D.D. Spencer, The reaction of ClONO_2 with HCl on aluminum oxide, *GRL* 24 (1997), 1619-1622.
- Moore**, S.B., L.F. Keyser, M.T. Leu, R.P. Turco und R.H. Smith, Heterogeneous reactions on nitric acid trihydrate, *Nature* 345 (1990), 333-335.
- Morris**, J.R., P. Behr, M.D. Antman, B.R. Ringeisen, G. Splan und G.M. Nathanson, Molecular beam scattering from supercooled sulfuric acid: Collisions of HCl, HBr, and HNO_3 with 70 wt % D_2SO_4 , *JPC A* 104 (2000), 6738-6751.
- Mozurkewich**, M., P.H. McMurry, A. Gupta und J.G. Calvert, Mass accommodation coefficient for HO_2 radicals on aqueous particles, *JGR* 92 (1987), 4163-4170.
- Mozurkewich**, M., und J.G. Calvert, Reaction probability of N_2O_5 on aqueous aerosols, *J. Geophys. Res.-Atm.* 93 (1988), 15889-15896.
- Msibi**, I.M., J.P. Shi und R.M. Harrison, Accomodation coefficient for trace gas uptake using deposition profile measurement in an annular reactor, *J. Atm. Chem.* 17 (1993), 339-351.
- Msibi**, I.M., J.P. Shi und R.M. Harrison, Determination of heterogeneous reaction probabilities using deposition profile measurement in an annular reactor: Application to the $\text{N}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}$ reaction, *J. Atm. Chem* 18 (1994), 291-300.
- Mund**, Ch., Optische Levitation von Schwefelsäure-Einzelpartikeln: Methodenentwicklung und Untersuchung von Wachstumsprozessen, Dissertation, Essen (2001).
- Neta**, P., und R.E. Huie, Rate constants for reactions of NO_3 radicals in aqueous solutions, *JPC* 90 (1986), 4644-4648.

- Nightingale**, E.R., Viscosity of aqueous sodium perchlorate solutions, *JPC* 63 (1959), 742-743.
- Nozière**, B., C.A. Longfellow, B.E. Henry, D. Voisin und D.R. Hanson, Uptake of nopinone by water: Comparison between aqueous- and gas-phase oxidation of organic compounds in the atmosphere, *GRL* 28 (2001), 1965-1968.
- Oppliger**, R., A. Allanic und M.J. Rossi, Real-time kinetics of the uptake of ClONO₂ on ice and in the presence of HCl in the temperature range $160\text{ K} \leq T \leq 200\text{ K}$, *JPC A* 101 (1997), 1903-1911.
- Palmer**, D.A., R.W. Ramette und R.E. Mesmer, The hydrolysis of iodine: Equilibria at high temperatures, *J. Nucl. Mater.* 130 (1985), 280-286.
- Park**, J.Y., und Y.N. Lee, Aqueous solubility and hydrolysis kinetics of peroxyntitric acid, *presented paper at the 193rd American Chemical Society Meeting, Denver CO, 5.-10. April 1987* (1987)
- Park**, J.Y., und Y.N. Lee, Solubility and decomposition kinetics of nitrous acid in aqueous solution, *JPC* 92 (1988), 6294-6302.
- Patrick**, R., und D.M. Golden, *Int. J. Chem. Kinet.* 15 (1983), 1189
- Percival**, C.J., J. C. Mössinger und R. A. Cox, The uptake of HI and HBr on ice, *PCCP* 1 (1999), 4565-4570.
- Peters**, S.J., und G.E. Ewing, Reaction of NO₂(g) with NaCl(100), *JPC* 100 (1996), 14093-14102.
- Pickering**, S.U., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 26 (1893), 2307.
- Pitts**, J.N. Jr., E. Sanhueza, R. Atkinson, W.P.L. Carter, A.M. Winer, G.W. Harris and C.N. Plum, An investigation of the dark formation of nitrous acid in environmental chambers, *Int. J. Chem. Kinet.* 16 (1984), 919-939.
- Platt**, U., A.W. Winer, H.W. Biermann, R. Atkinson und J.N. Pitts Jr., Measurement of nitrate radical concentrations in continental air, *Environ. Sci. Technol.* 18 (1984), 365-369.
- Ponche**, J.L., C. George, und P. Mirabel, Mass transfer at the air/water interface: mass accomodation coefficients of SO₂, HNO₃, NO₂ and NH₃, *J. Atm. Chem.* 16 (1993), 1-21.
- Poppe**, D., B. Aumont, B. Ervens, H. Geiger, H. Herrmann, E.-P. Röth, W. Seidl, W.R. Stockwell, B. Vogel, S. Wagner und D. Weise, Scenarios for modeling multiphase tropospheric chemistry, *J. Atm. Chem.* 40 (2001), 77-86.
- Pruppacher**, H.R., und J.D.- Klett, *Microphysics of Clouds and Precipitation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1998)
- Quinlan**, M.A., C.M. Reihls, D.M. Golden und M.A. Tolbert, Heterogeneous reactions on model polar stratospheric cloud surfaces: Reaction of N₂O₅ on ice and nitrate acid trihydrate, *JPC* 94 (1990), 3255-3260.

- Rattigan**, O.V., J. Boniface, E. Swartz, P. Davidovits, J.T. Jayne, C.E. Kolb und D.R. Worsnop, Uptake of gas-phase SO₂ in aqueous sulfuric acid: Oxidation by H₂O₂, O₃, and HONO, *JGR* 105 (2000), 29065-29078.
- Ravishankara**, A.R., Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere, *Science* 276 (1997), 1058-1065.
- Reid**, C., J.M. Prausnitz und B.E. Poling, *The properties of gases and liquids*, McGraw Hill, 4. Edition (1987).
- Reihs**, C.M., D.M. Golden und M.A. Tolbert, Nitric acid uptake by sulfuric acid solutions under stratospheric conditions: Determination of Henry's law solubility, *JGR* 95 (1990), 16545-16550.
- Reinhardt**, H.M., DRIFTS-Untersuchungen heterogener reaktionen atmosphärisch relevanter Spurengase auf Eis- und Säurehydrat-Oberflächen, Dissertation, Essen (2001).
- Rieley**, H., H.D. Aslin und S. Haq, Sticking of HCl and HBr on a Type-II Polar Stratospheric Cloud Mimic, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 91* (1995), 2349-2351.
- Robinson**, G.N., D.R. Worsnop, J.T. Jayne, C.E. Kolb und P. Davidovits, Heterogeneous uptake of ClONO₂ and N₂O₅ by sulfuric acid solutions, *JGR* 102 (1997), 3583-3601.
- Rodriguez**, J.M., M.K.W. Ko und N.D. Sze: Role of heterogeneous conversion of N₂O₅ on sulphate aerosols in global ozone losses, *Nature* 352 (1991), 134-137.
- Rogaski**, C.A., D.M. Golden, und L.R. Williams, Reactive uptake and hydration experiments on amorphous carbon treated with NO₂, SO₂, O₃, HNO₃, and H₂SO₄, *GRL* 24 (1997), 381-384.
- Rossi**, M.J., R. Malhotra und D.M. Golden, Heterogeneous chemical reaction of chlorine nitrate and water on sulfuric-acid surfaces at room temperature, *GRL* 14 (1987), 127-130.
- Rossi**, M.J., F.F. Fenter, K.D. Tabor, F. Caloz und L. Gutzwiller, Heterogeneous reactions of nitrogen oxides (NO₂, N₂O₅, HNO₃, ClONO₂) with surfaces representative of atmospheric aerosol, in Warneck, P., *Heterogeneous and Liquid Phase Processes*, Springer Verlag, Berlin (1996), 213-220.
- Rudich**, Y., R.K. Talukdar, A.R. Ravishankara und R.W. Fox, Reactive uptake of NO₃ on pure water and ionic solutions, *JGR* 101 (1996), 21023-21031.
- Rudich**, Y., R.K. Talukdar, T. Imamura, R.W. Fox und A.R. Ravishankara, Uptake of NO₃ on KI solutions: Rate coefficient for the NO₃ + I⁻ reaction and gas-phase diffusion coefficients for NO₃, *Chem. Phys. Lett.* 261 (1996a), 467-473.
- Ruhnke**, R., und E.-P. Röth, *Ein Box-Trajektorien-Modell zur Analyse atmosphärischer Reaktionssysteme*, Berichte des Forschungszentrums Jülich (1995).
- Saastad**, O.W., Th. Ellermann und C.J. Nielsen, On the absorption of NO and NO₂ on cold H₂O/H₂SO₄ surfaces, *GRL* 20 (1993), 1191-1194.

- Saathoff**, H., K.H. Naumann, N. Riemer, S. Kamm, O. Möhler, U. Schurath, H. Vogel und B. Vogel, The loss of NO_2 , HNO_3 , $\text{NO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$, and $\text{HO}_2/\text{HOONO}_2$ on soot aerosol: A chamber and modeling study, *GRL* 28 (2001), 1957-1960.
- Sander**, R., Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry, Version 3, (1999), erhältlich als Download unter <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>
- Schecker**, H.G., und G. Schulz, *Z. Phys. Chem.* (1969), 221
- Scheer**, V., A. Frenzel, W. Behnke, C. Zetzsch, L. Magi, Ch. George und Ph. Mirabel, Uptake of nitrosyl chloride (NOCl) by aqueous surfaces, *JPC A* 101 (1997), 9359-9366.
- Schnoor**, J.L., *Environmental Modeling: Fate and transport of pollutants in water, air and soil*, Wiley-Interscience, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapur (1996)
- Schütze**, M., und H. Herrmann, Determination of phase transfer parameters for the uptake of HNO_3 , N_2O_5 and O_3 on single aqueous drops, *PCCP* 4 (2002), 60-67.
- Schwartz**, S.E., und J.E. Freiberg, Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: Application to oxidation of SO_2 in aqueous solutions, *Atmos. Environ.* 15 (1981), 1129-1144.
- Schwartz**, S.E., und W.H. White, Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solutions, *Advances in Environmental Science and Engineering* (1981), 1-45.
- Schwartz**, S.E., Mass-transport considerations pertinent to aqueous-phase reactions of gases in liquid-water clouds, in: *Chemistry of multiphase atmospheric systems*, Jaeschke, W. (Hrsg.), NATO ASI Series No. G6, Springer-Verlag Berlin (1986), 415-471.
- Schweitzer**, F., P. Mirabel und Ch. George, Multiphase Chemistry of N_2O_5 , ClNO_2 , and BrNO_2 , *JPC A* 102 (1998), 3942-3952.
- Schweitzer**, F., P. Mirabel und Ch. George, Uptake of hydrogen halides by water droplets, *JPC A* 104 (2000), 72-76.
- Sehested**, K., H. Corfitzen, J. Holcman und E.J. Hart, Decomposition of ozone in aqueous acetic acid solutions (pH 0...4), *JPC* 96 (1992), 1005-1009.
- Seinfeld**, J.H., und S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto (1998), Kapitel 11.
- Seisel**, S., und M.J. Rossi, The heterogeneous reaction of HONO and HBr on ice and on sulfuric acid, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 101 (1997), 943-955.
- Seisel**, S., F. Caloz, F. Fenter, H. van den Bergh und M.J. Rossi, The heterogeneous reaction of NO_3 with NaCl and KBr : A nonphotolytic source of halogen atoms, *GRL* 24 (1997), 2757-2760.

- Seisel, S., B. Flückiger und M.J. Rossi**, The heterogeneous reaction of N_2O_5 with HBr on ice. Comparison with $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HCl}$, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102** (1998), 811-820.
- Seisel, S., B. Flückiger, F. Caloz und M.J. Rossi**, Heterogeneous reactivity of the nitrate radical: reactions on halogen salt at ambient temperature and on ice in the presence of HX (X = Cl, Br, I) at 190 K, *PCCP* **1** (1999), 2257-2266.
- Sengers, J.V. und J.T.R. Watson (Hrsg.)**, Improved international formulations for the viscosity and thermal conductivity of water substance, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **15** (1986), 1291.
- Sessler, J., P. Good, A.R. MacKenzie, J.A. Pyle**, What role do type I polar stratospheric cloud and aerosol parameterizations play in modelled lower stratospheric chlorine activation and ozone loss?, *J. Geophys. Res.- Atm.* **101** (1996), 28817-28835.
- Shi, Q., P. Davidovits, J.T. Jayne, D.R. Worsnop und C.E. Kolb**, Uptake of gas-phase ammonia. 1. Uptake by aqueous surfaces as a function of pH, *JPC A* **103** (1999), 8812-8823.
- Shimono, A., und S. Koda**, Laser-spectroscopic measurements of uptake coefficients of SO_2 on aqueous surfaces, *JPC* **100** (1996), 10269-10276.
- Sinarwalla, A.M., D.J. Alofs und D.J. Carstens**, *J. Atm. Sci.* **32** (1975), 592.
- Singh, H.B., D. O'Hara, D. Herlth, W. Sachse, D.R. Blake, J.D. Bradshaw, M. Kanakidou und P.J. Crutzen**, Acetone in the atmosphere: Distribution, sources and sinks, *JGR* **99** (1994), 1805-1819.
- Singh, H.B., Y. Chen, G. Gregory, G. Sachse, R. Talbot, D. Blake, Y. Kondo, J. Bradshaw, B. Heikes und D. Thornton**, Trace chemical measurements from the northern midlatitude lowermost stratosphere in early spring, *GRL* **24** (1997), 127-130.
- Sokolov, O., und J.P.D. Abbatt**, Competitive adsorption of atmospheric trace gases onto ice at 228 K: HNO_3/HCl , 1-butanol/acetic acid and 1-butanol/HCl, *GRL* **29** (2002), 1851, doi: 10.1029/2002GL014843.
- Solomon, S., R.R. Garcia, F.S. Rowland und D.J. Wuebbles**, On the depletion of Antarctic ozone, *Nature* **321** (1986), 755-758.
- Spelsberg, G.**: *Rauchplage- Hundert Jahre Saurer Regen*, Alano-Verlag Aachen (1984).
- Staker, G.R., und P.J. Dunlop**, The pressure dependence of the mutual diffusion coefficients of binary mixtures of helium and six other gases at 300 K: test of Thorne's equation, *Chem. Phys. Lett.* **42** (1976), 419-422.
- Steele, H.M., und P. Hamill**, Effects of temperature and humidity on the growth and optical properties of sulfuric acid-water droplets in the stratosphere, *J. Atmos. Sci.* **12** (1981), 517-528.
- Stockwell, W.R., P. Middleton, J.S. Chang und X. Tang**, The Second Generation Regional Acid Deposition Model Chemical Mechanism for Regional Air Quality Modeling, *J. Geophys. Res.- Atm.* **95** (1990), 16343-16367.
- Sverdrup, G.M., C.W. Spicer und G.F. Ward**, *J. Chem. Kinet.* **19** (1987), 191

- Sverdrup**, G.M., und M.R. Kuhlman, *Stud. Environ. Sci.* 8 (1980), 245
- Swartz**, E., J. Boniface, I. Tchertkov, O.V. Rattigan, D.V. Robinson, P. Davidovits, D.R. Worsnop, J.T. Jayne und C.E. Kolb, Horizontal bubble train apparatus for heterogeneous chemistry studies: Uptake of gas-phase formaldehyde, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), 2634-2641.
- Swartz**, E., Q. Shi, P. Davidovits, J.T. Jayne, D.R. Worsnop und C.E. Kolb, Uptake of gas-phase ammonia. 2. Uptake by sulphuric acid surfaces, *JPC A* 103(1999), 8824-8833.
- Tabor**, K., L. Gutzwiller, und M.J. Rossi, Heterogeneous chemical kinetics of NO₂ on amorphous carbon, *GRL* 20 (1994), 6172-6186.
- Takami**, A., Ah. Kato, A. Shimono und S. Koda, Uptake coefficient of OH radical on aqueous surface, *Chem. Phys.* 231 (1998), 215-227.
- Tang**, I.N., und J.H. Lee, in: R.W. Johnson und G.E. Gordon (Hrsg.): *The chemistry of Acid Rain: Sources and atmospheric processes*, ACS Symposium Series 349, American Chemical Society, Washington DC (1987)
- Thomas**, E.R., G.J. Frost und Y. Rudich, Reactive uptake of ozone by proxies for organic aerosols: Surface-bound and gas-phase products, *JGR* 106 (2001), 3045-3056.
- Thomas** K., A. Volz-Thomas, D. Mihelcic, H.G.J. Smit und D. Kley, On the exchange of NO₃ radicals with aqueous solutions: Solubility and sticking coefficient, *J. Atm. Chem.* 29 (1998), 17-43.
- Tolbert**, M.A., M.J. Rossi, R. Malhotra und D.M. Golden, Reaction of chlorine nitrate with hydrogen chloride and water at Antarctic stratospheric temperatures, *Science* 238 (1987), 1258-1260.
- Tolbert**, M.A., M.J. Rossi und D.M. Golden, Antarctic ozone depletion chemistry: Reactions of N₂O₅ with H₂O and HCl on ice surfaces, *Science* 240 (1988), 1018-1021.
- Tolbert**, M.A., M.J. Rossi und D.M. Golden, Heterogeneous interactions of chlorine nitrate, hydrogen chloride, and nitric acid with sulfuric acid surfaces at stratospheric temperatures, *GRL* 15 (1988a), 847-850.
- Tolbert**, M.A., und A.M. Middlebrook, FTIR studies of model PSC surfaces: Growth and evaporation of nitric acid/ice, *JGR* 95 (1990), 22423-22431.
- Tolbert**, M.A., J. Pfaff, I. Jayaweera und M.J. Prather, Uptake of formaldehyde by sulphuric acid solutions: Impact on stratospheric ozone, *JGR* 98 (1993), 2957-2962.
- Torres**, A.L., und A.M. Thompson, Nitric oxide in the equatorial Pacific boundary layer – SAGA-3 measurements, *JGR* 98 (1993), 16949-16954.
- Tuck**, A.F., R.T. Watson und B. Toon (Hrsg.): *The Airborne Antarctic Ozone Experiment (AAOE)*, *JGR* 94 (1989), Vol. D9 und D14.
- Turco**, R.P., O.B. Toon und P. Hamill, Heterogeneous physicochemistry of the polar ozone hole, *JGR* 94 (1989), 16493-16510.

- Underwood**, G.M., T.M. Miller und V.H. Grassian, Transmission FT-IR and Knudsen Cell study of the heterogeneous reactivity of gaseous nitrogen dioxide on mineral oxide particles, *JPC A* 103 (1999), 6184-6190.
- Utter**, R.G., J.B. Burkholder, C.J. Howard und A. Ravishankara, Measurement of the mass accommodation coefficient of ozone on aqueous surfaces, *JPC* 96 (1992), 4973-4979.
- Van Doren**, J.M., L.R. Watson, P. Davidovits, D.R. Worsnop, M.S. Zahniser, C.E. Kolb, Temperature dependence of the uptake coefficients of HNO_3 , HCl , and N_2O_5 by water droplets, *JPC* 94 (1990), 3265-3269.
- Van Doren**, J.M., L.R. Watson, P. Davidovits, D.R. Worsnop, M.S. Zahniser und C.E. Kolb, Uptake of N_2O_5 and HNO_3 by aqueous sulfuric acid droplets, *JPC* 95(1991), 1684-1689.
- Vecera**, Z., und P.K. Dasgupa, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991), 255
- Vogt**, R., und B.J. Finlayson-Pitts, A Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopic (DRIFTS) study of the surface reaction of NaCl with gaseous NO_2 and HNO_3 , *JPC* 98 (1994), 3747-3755.
- Vogt**, R., R. Sander, R. von Glasow und P.J. Crutzen, Iodine chemistry and its role in halogen activation and ozone loss in the marine boundary layer: A model study, *J. Atm. Chem.* 32 (1999), 375-395.
- Wahner** A., T.F. Mentel, M. Sohn und J. Stier, Heterogeneous reaction of N_2O_5 on sodium nitrate aerosol, *JGR* 103 (1998), 31103-31112.
- Wagman**, D.D., W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney und R.L. Nuttall, The NBS tables of chemical thermodynamic properties; Selected values for inorganic and C_1 and C_2 organic substances in SI units, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11, supplement 2 (1982).
- Wagner**, I., H. Strehlow und G. Busse, Flash photolysis of nitrate ions in aqueous solutions, *Z. Phys. Chem.* 123 (1980), 1-33.
- Wahner**, A., T.F. Mentel und M. Sohn, Gas-phase reaction of N_2O_5 with water vapor: Importance of heterogeneous hydrolysis of N_2O_5 and surface desorption of HNO_3 in a large teflon chamber, *GRL* 25 (1998a), 2169-2172.
- Walcek**, C.J., H.H. Yuan und W.R. Stockwell, The influence of aqueous-phase chemical reactions on ozone formation in polluted and nonpolluted clouds, *Atm. Environ.* 31 (1997), 1221-1237.
- Warneck**, P., Chemistry of the natural atmosphere, *Int. Geophys. Series* 41 (1988).
- Warneck**, P., *Heterogeneous and Liquid Phase Processes, Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere*, Springer Verlag, Berlin (1996).
- Watson**, L.R., J.M. Van Doren, P. Davidovits, D.R. Worsnop, M. Zahniser und C.E. Kolb, Uptake of HCl molecules by aqueous sulfuric acid droplets as a function of acid concentration, *JGR* 95 (1990), 5631-5638.
- Wayne**, R.P., I. Barnes, P. Biggs, J.P. Burrows, C.E. Canosa-Mas, J. Hjorth, G. le Bras, G.K. Moortgat, D. Perner, G. Poulet, G. Restelli, H. Sidebottom, The nitrate

- radical: physics, chemistry, and the atmosphere, *Atmos. Environ.* 25A (1991), 1-203.
- Welter**, F. S. Schweighöfer und U. Schurath, The mass accommodation coefficient of SO₂ on water measured by the liquid jet technique, *The Proceedings of EUROTRAC Symposium '90* (1991), 335-339.
- Williams**, L.R., und D.M. Golden, Solubility of HCl in sulfuric acid at stratospheric temperatures, *GRL* 20 (1993), 2227-2230.
- Williams**, L.R., J.A. Manion, D.M. Golden und M.A. Tolbert, Laboratory measurements of heterogeneous reactions on sulfuric acid surfaces, *Journal of Applied Meteorology* 33 (1994), 785-790.
- Williams**, L.R., und F.S. Long, Viscosity of supercooled sulfuric acid solutions, *JPC* 99 (1995), 3748-3751.
- Winkler**, P., und C. Junge, *J. Res. Atmos.* 18 (1972), 617.
- Winkler**, T., J. Goschnik und H.J. Ache, Reactions of nitrogen oxides with NaCl as model of sea salt aerosols, *J. Aerosol Sci.* 22 (1991), S605-S608.
- World Meteorological Organization**, *Scientific Assessment of ozone depletion: 1994. World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 37*, Genf, (1995).
- Worsnop**, D.R., M.S. Zahniser, C.E. Kolb, J.A. Gardner, L.R. Watson, J.M. Van Doren, J.T. Jayne und P. Davidovits, Temperature dependence of mass accommodation of SO₂ and H₂O₂ on aqueous surfaces, *JPC* 9 (1989), 1159-1172.
- Wolff**, E.W., R. Mulvaney und K. Oates, Diffusion and location of hydrochloric acid in ice: Implications for polar stratospheric clouds and ozone depletion, *GRL* 16 (1989), 487-490.
- Wunderlich**, C., A. Schlemm, K. Hesse, D. Hupperich und U. Schurath in *Tropospheric Oxidation Mechanisms, Air Pollution Research Report 54*, hrsg. von K.H. Becker, Comm. of the European Communities, Report EUR 16171 EN, Brüssel (1994), 45-50.
- Zelenov**, V.V., E.V. Aparina, R.G. Remorov, S.D. Il'in und Y.M. Gershenson, Kinetic mechanisms of atmospheric gas uptake on sea salt surfaces: I. NO₂ uptake on NaCl, submitted to *Atmos. Environ.* (2002)
- Zellner**, R., Global aspects of atmospheric chemistry, Bd. 6 in: *Topics in physical chemistry*, hrsg. von Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V., Steinkopff, Darmstadt, Springer, New York (1999)
- Zetzsch**, C., G. Pfahler und W. Behnke, *J. Aerosol Sci.* 19 (1988), 1203.
- Zetzsch**, C., und W. Behnke, Heterogeneous Photochemical Sources of Atomic Cl in the Troposphere, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 96 (1992), 488-493.
- Zhang**, R., J.T. Jayne und M.J. Molina, Heterogeneous interactions of ClONO₂ and HCl with sulfuric acid tetrahydrate: Implications for the stratosphere, *JPC* 98 (1994), 867-874.

- Zhang**, R., M.-T. Leu und L.F. Keyser, Heterogeneous reactions of ClONO₂, HCl, and HOCl on liquid sulfuric acid surfaces, *JPC* 98 (1994a), 13563-13574.
- Zhang**, R., M.-T. Leu und L. Keyser, Hydrolysis of N₂O₅ and ClONO₂ on the H₂SO₄/HNO₃/H₂O ternary solutions under stratospheric conditions, *GRL* 22 (1995), 1493-1496.
- Zhang**, R., M.-T. Leu und L. Keyser, Sulfuric acid monohydrate: Formation and heterogeneous chemistry in the stratosphere, *JGR* 100 (1995a), 18845-18854.
- Zhang**, R., M.-T. Leu und L. Keyser, Heterogeneous chemistry of HONO on liquid sulfuric acid: A new mechanism of chlorine activation on stratospheric sulfate aerosols, *JPC* 100 (1996), 339-345.
- Zondlo**, M.A., S.B. Barone und M.A. Tolbert, Uptake of HNO₃ on ice under upper tropospheric conditions, *GRL* 24 (1997), 1391-1394.
- Zondlo**, M.A., S.B. Barone und M.A. Tolbert, Condensed-phase products in heterogeneous reactions: N₂O₅, ClONO₂, and HNO₃ reacting on ice films at 185 K, *JPC A* 102 (1998), 5735-5748.

7 Anhang: Experimentelle Details

Im Anhang werden die experimentellen Bedingungen der verwendeten Studien genauer aufgeschlüsselt, so dass die Herkunft der Werte dokumentiert ist. Darüber hinaus werden auch weitere Studien aufgeführt, die für die hier entwickelte Behandlung nicht verwendet werden konnte, beispielsweise, da der Datensatz für diese Substanz oder dieses Substrat so klein ist, dass eine Parametrisierung zu ungenau würde. Auch wenn die Studien nicht konkret in dieser Arbeit weiterverwendet werden konnten, ist diese Auflistung sinnvoll, da sie den aktuellen Datenbestand zu dem Thema in größerer Ausführlichkeit dokumentiert, als dies derzeit in der Literatur zu finden ist (z.B. IUPAC 2001).

Dabei wird so vorgegangen, dass zunächst, nach Substanz und Substrat sortiert, die Literaturwerte der Aufnahmekoeffizienten vorgestellt werden, wobei manche Koeffizienten mit Indices versehen sind. γ_0 steht für den Aufnahmekoeffizienten, der zu Beginn des Experiments gemessen wurde. Bei γ_{ss} handelt es sich um den Wert im quasi-stationären Zustand. Dieser Wert kann bei zeitabhängigem Aufnahmeverhalten um Größenordnungen unter dem Startwert liegen, bedingt durch Sättigung oder sonstige Modifikation der Oberfläche.

Wenn im Folgenden bei Gehalten (z.B. Säurekonzentration) eine prozentuale Angabe gemacht wird, bezieht sich dieser Wert, sofern nicht ausdrücklich anders beschrieben, jeweils auf Gewichtsprozent dieser Substanz im Lösungsmittel Wasser.

Diffusionskonstanten in Schwefelsäure wurden nach Klassen *et al.* (1998) anders als für reines Wasser parametrisiert. Es gilt:

$$D_l = c_{\text{diff}} \frac{T}{\eta}$$

mit c_{diff} = Konstante [$\text{cm}^2 (\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}) \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$], T [K] und η = Viskosität [$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$]. Die Werte für c_{diff} finden sich, sofern bestimmt, in den Abschnitten über Schwefelsäure. Sie besitzen über einen weiteren Bereich Gültigkeit als indirekt bestimmte Werte für D_l . Die Viskosität der Schwefelsäure wird abhängig vom Gehalt und der Temperatur nach Williams und Long (1995) bestimmt gemäß

$$\eta(W) = 10^3 A(W) T^n \exp\left(\frac{B}{T - T_0(W)}\right), \quad W = \text{w\% H}_2\text{SO}_4, \quad n = -1.43, \quad B = 425 \text{ K},$$

$$A(W) = 279,4 - 8,8W + 0,358 W^2, \quad T_0(W) = 203 - 2,63W + 0,0287 W^2$$

7.1 NO

Die Wechselwirkung von NO mit natürlichen Oberflächen wurde nur selten untersucht und dabei konnten jeweils nur obere Grenzen gemessen werden. Die Literaturstellen untermauern die geringe Bedeutung dieses Prozesses für die Atmosphäre. Leu (1988) stellte fest, dass keine Aufnahme messbar ist und gab ebenso wie Saastad *et al.* (1993) Obergrenzen für die Aufnahme an. Auch auf Salzen (z.B. auf Seesalz-Aerosolen) ist die Aufnahme von NO nicht messbar (Fenter *et al.* 1996, Beichert und Finlayson-Pitts 1996 sowie Winkler *et al.* 1991). Die für NO veröffentlichten Parameter sind in Tabelle 7-1 aufgeführt.

Tabelle 7-1: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von NO auf verschiedenen Substraten

	Substrat	T [K]	γ	Referenz
γ_{ss}	Eis	195	$< 10^{-4}$	Leu 1988
γ_0	Eis	193...243	$\leq 5,0 \cdot 10^{-6}$	Saastad <i>et al.</i> 1993
γ_0	70 w% H ₂ SO ₄	193...243	$\leq 5,0 \cdot 10^{-6}$	Saastad <i>et al.</i> 1993
γ	96 % H ₂ SO ₄	180...298	nicht nachweisbar	Fairbrother und Somorjai 2000
γ	Sahara-Staub	298	$< 10^{-5}$	Seisel (priv. Mitt.)

Die Nachlieferung aus der Gasphase ist bei so kleinem Aufnahmekoeffizienten von NO ausreichend. Da die Aufnahme nicht reaktiv erfolgt, verbleibt lediglich als minimierender Prozess nach dem Haftprozess die schnell erfolgende Sättigung. Der Haftkoeffizient wird angenommen als $\alpha = 10^{-4}$, wie von Leu (1988) als Obergrenze postuliert.

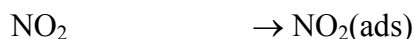
7.2 NO₂

Die Aufnahme von NO₂ auf verschiedensten Substraten wurde vielfach untersucht. Bei der Wechselwirkung von Stickstoffdioxid mit Oberflächen sind unterschiedliche Produkte denkbar. In der flüssigen Phase ist der Nachweis von Nitrat und Nitrit möglich, bei festen Oberflächen kann auch Stickstoffmonoxid sowie salpetrige Säure gebildet werden.

Es sind verschiedene Mechanismen der Wechselwirkung von NO₂ mit Oberflächen denkbar. So unterscheidet man die Grenzfälle des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus



welcher 2. Ordnung in NO₂(g) ist, und den Mechanismus nach Eley-Rideal



der, sofern $\frac{d[\text{NO}_2(\text{ads})]}{dt} = 0$ gegeben ist, nach erster Ordnung in NO₂(g) verläuft.

Tabelle 7-2: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von NO₂

	Substrat, (a [μm])	T [K]	γ	Referenz
γ_0	Eis	193...243	$\leq 5,0 \cdot 10^{-5}$	Saastad <i>et al.</i> 1993
γ_{ss}	Eis	195	$< 10^{-4}$	Leu 1988
γ_0	Wasser	273	$(6,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$	Lee und Tang 1988
γ_0	Wasser (entionisiert)	273	10^{-7}	Lee und Tang 1988
α	Wassertropfen	278	$\geq 2 \cdot 10^{-4}$	Mertes und Wahner 1995
γ_{obs}	H ₂ O-Aerosole	298	$(1,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$	Ponche <i>et al.</i> 1993
α	Wasser	298	$\geq 1 \cdot 10^{-3}$	Mirabel <i>et al.</i> 1996
γ	Wasserfilm	298	10^{-6}	Kleffmann <i>et al.</i> 1998
γ	Wasser (entionisiert)	293	$8,7 \cdot 10^{-5}$	Msibi <i>et al.</i> 1993

γ	Wasser + Ascorbat	293	$4,2 \cdot 10^{-4}$	Msibi <i>et al.</i> 1993
γ_{ss}	NaCl-Aerosole, (0,5...2,5)	298	$< 10^{-4}$	Abbatt, Waschewsky 1998
γ	NaCl-Aerosole, (0,01...0,3)	298	$< 10^{-4}$	Behnke <i>et al.</i> 1996
γ	konz. H_2SO_4	180...298	$< 10^{-4}$	Fairbrother, Somorjai 2000
γ	H_2SO_4 -Aerosole	298	$7 \cdot 10^{-6}$	Kleffmann <i>et al.</i> 1998
γ	NaCl	298	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$ (a)	Peters und Ewing 1995
γ	NaCl + H_2O	298	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ (a)	Peters und Ewing 1995
γ	NaCl (trocken), (100)	298	$\leq 2,3 \cdot 10^{-5}$	Zelenov <i>et al.</i> 2002
γ	NaCl (+ H_2O), (100)	298	$10^{-6} \dots > 10^{-4}$	Zelenov <i>et al.</i> 2002
γ	NaCl	298	$< 1e-7$	Rossi <i>et al.</i> 1996
γ	NaCl in Luft, (1...10)	298	10^{-8}	Langer <i>et al.</i> 1997
γ	NaCl, trocken	298	$< 10^{-5}$	Beichert, Finlayson-Pitts 1996
γ_0	NaCl, trocken	279	$(3,7 \dots 10) \cdot 10^{-4}$	Harrison und Collins 1998
γ	KBr	298	$2e-7$	Rossi <i>et al.</i> 1996
γ_0	$(NH_4)_2SO_4$ -Aerosole	279	$(6 \pm 4) \cdot 10^{-4}$	Harrison und Collins 1998
γ	künstl. Seesalz-OF		$10^{-6} \dots 10^{-7}$	Sverdrup, Kuhlman 1980
γ	Seesalz	298	$> 5 \cdot 10^{-8}$	Finlayson-Pitts 1983
γ	Seesalz	298	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-5}$ (a)	Vogt, Finlayson-Pitts 1994
γ	Seesalz, (0,1...5)	298	10^{-4} (a)	Langer <i>et al.</i> 1997
γ	NaCl, (0,1...5)	298	10^{-4} (a)	Langer <i>et al.</i> 1997
γ	Al_2O_3	298	$10^{-3} \dots 10^{-4}$	Goodman <i>et al.</i> 1998
γ_{korr}	Al_2O_3	298	$2 \cdot 10^{-8}$	Underwood <i>et al.</i> 1999
γ_{korr}	TiO_2	298	$7 \cdot 10^{-7}$	Underwood <i>et al.</i> 1999
γ_{korr}	Fe_2O_3	298	$1 \cdot 10^{-7}$	Underwood <i>et al.</i> 1999
γ	γ - Al_2O_3	295	$1,3 \cdot 10^{-9} \dots 2,6 \cdot 10^{-8}$	Börensens <i>et al.</i> 2000
γ	γ - Al_2O_3	353	$(2,9 \dots 9,6) \cdot 10^{-9}$	Börensens 2000a
γ	Sahara-Staub	298	$(1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	Seisel (priv. Mitt.)
γ	Kohlenstoff, amorph	298	$0,11 \pm 0,04$	Rogaski <i>et al.</i> 1997
γ_0	Ruß	295	0,011	Ammann <i>et al.</i> 1998
γ_{ss}	Ruß	295	$3,3 \cdot 10^{-4}$	Ammann <i>et al.</i> 1998
γ_0	Ruß	298	$4,0 \cdot 10^{-2}$	Rossi <i>et al.</i> 1996
γ_0	Ruß	298	$< 1 \cdot 10^{-8} \dots 3 \cdot 10^{-7}$	Kleffmann <i>et al.</i> 1999
γ	Ruß	298	$< 10^{-7}$	Kamm <i>et al.</i> 1997

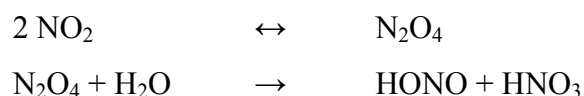
γ_{ini}	Ruß		$(0,015...17) \cdot 10^{-4}$	Kirchner <i>et al.</i> 2000
γ_r	Ruß		$(0,16...61) \cdot 10^{-7}$	Kirchner <i>et al.</i> 2000
γ	Ruß	262	10^{-4}	Longfellow <i>et al.</i> 1999
γ	Ruß	294	$\leq 4 \cdot 10^{-8}$	Saathoff <i>et al.</i> 2001
γ_0	Ruß-Aerosol	295	0,01	Kalberer <i>et al.</i> 1999
γ_{ss}	Ruß-Aerosol	295	$3,3 \cdot 10^{-4}$	Kalberer <i>et al.</i> 1999
γ_0	Flammruß	298	0,12...0,03	Gerecke <i>et al.</i> 2000
γ	FW2-Puder	298	$(6,4 \pm 2,0) \cdot 10^{-2}$	Tabor <i>et al.</i> 1994
γ	FW2-Aerosole (0,03...0,3)	298	$(0,3...4) \cdot 10^{-4}$	Kalberer <i>et al.</i> 1996
γ	FW2-Pellet	298	$(3,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-2}$	Gerecke <i>et al.</i> 2000

(a) bezogen auf N_2O_4

Wechselwirkung von NO_2 mit wässrigen Lösungen/Eis

Die aufgeführten Messungen wurden teils an Bulk-Oberflächen (Lee und Tang 1988, Saastad *et al.* 1993, Kleffmann *et al.* 1998), teils an Partikeln (Ponche *et al.* 1993, Mertes und Wahner 1995, Ahmed *et al.* 1997) durchgeführt. Allen gemeinsam war, dass offensichtlich die Sättigung von NO_2 in der kondensierten Phase limitierend ist. So setzten Lee und Tang (1988) zunächst deionisiertes Wasser ein und erhielten apparaturbedingt eine Obergrenze von $\gamma < 10^{-7}$. Unter Zugabe von Hydrochinon in Konzentrationen bis zu $7 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ als NO_2 -Fänger-Reagenz nahm γ mit steigender Konzentration zu. In der Flüssigphase verläuft die Reaktion mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $k_{298 \text{ K}} = 1,6 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Huie und Neta 1986). Jedoch unternahmen sie auch Versuche mit Na_2SO_3 als reaktiver Spezies. Hierbei wurde kein Plateau erreicht, so dass davon auszugehen ist, dass der Haftkoeffizient deutlich über dem hier angegebenen Wert liegt.

Für die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktionen in der wässrigen Phase



wird in der Literatur ein höchster Wert mit $10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben (Lee und Schwartz 1981). Da jedoch in allen Publikationen die Aufnahmekoeffizienten nicht errechnet werden konnten, postulierten die verschiedenen Verfasser Reaktionen in der Flüssigphase, die bislang noch nicht berücksichtigt sind, jedoch schnell verlaufen.

Ponche *et al.* (1993) verwendeten H_2O_2 als reaktive Komponente. Sie stellten fest, dass die Dissoziation von N_2O_4 langsam ist und somit die Oberfläche schnell gesättigt wird. Sie deuteten die Werte durch Verunreinigungen, da die Aufnahme größer ist, als sich aus den bekannten Abreaktionen ergibt, selbst wenn $\alpha = 1$ postuliert würde. Auch Mertes und Wahner (1995) können $\alpha = 1$ nicht ausschließen. Bis zu der von ihnen angegebenen Obergrenze stieg die Aufnahme von NO_2 mit zunehmender NO_2 -Konzentration an.

Die Aufnahme ist im atmosphärisch relevanten pH-Bereich unabhängig von dieser Größe. (Lee und Tang 1988, Ponche *et al.* 1993). Lediglich bei einer Messung mit $\text{pH} = 13$ stellten Lee und Tang (1988) ein zunehmendes γ fest, das jedoch nicht quantifiziert wird.

Laut Kleffmann *et al.* (1998) ist die Aufnahme von NO_2 erster Ordnung in NO_2 und bildet HONO und nur in geringen Mengen NO. HONO wurde auch in der Aerosol-Smogkammer von Behnke *et al.* (1996) gefunden. Sie erhielten lediglich eine Obergrenze für γ .

Ahmed *et al.* (1997) hinterfragen, inwieweit Wassercluster als repräsentativ für die Atmosphäre anzusehen sind. Die Größe der von ihnen erzeugten und untersuchten Cluster ist mit $a = 5$ nm drei Größenordnungen kleiner als stratosphärische PSC II-Partikel. Die Oberflächenmorphologie ist ebenso wie die Dimensionalität und Temperatur repräsentativ. Die Kontaktzeit hingegen liegt bei $20 \mu\text{s}$ im Gegensatz zur Stratosphäre, in der aufgrund langer Aufenthaltszeiten eine Etablierung des Gleichgewichts zwischen Gasmolekülen und Partikeln möglich ist. Aufgrund der geringen Löslichkeit ist das Gleichgewicht zwischen Gasphase und der Oberfläche der flüssigen Phase jedoch schon innerhalb sehr kurzer Kontaktzeiten ($\tau \ll 7$ ms) eingestellt (Mertes und Wahner 1995). Die Zeitabhängigkeit wurde jedoch in keiner Untersuchung vorgestellt, da kein Experiment die Möglichkeit der Beobachtung in diesem Zeitfenster bot. Bei Ahmed *et al.* (1997) findet sich eine quantenchemische Berechnung, die als Bindungsenergie zwischen NO_2 und einem H_2O -Molekül $BE = 12,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ erhält und als „Solvationsenergie“ für $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$ $E = 21,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Wechselwirkung von $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ mit Seesalz-Surrogaten

Die Wechselwirkung zwischen NO_2 und Seesalz-Surrogaten wurde von vielen Arbeitsgruppen untersucht, wobei die Erzeugung der reaktiven Oberfläche eine wichtige Rolle auch für den Mechanismus der Wechselwirkung spielt. Somit werden die erhaltenen Ergebnisse in Tabelle 7-2 aufgelistet.

Bei der Untersuchung der Wechselwirkung von NO_2 mit Seesalz und anderen trockenen Oberflächen werden unterschiedliche Reaktionsordnungen erhalten. So geben Vogt und Finlayson-Pitts (1994), Peters und Ewing (1995) sowie Langer *et al.* (1997) eine Reaktionsordnung von 2 an und führen sie darauf zurück, dass das Dimere N_2O_4 die eigentliche reaktive Komponente ist. Entsprechend wird bei diesen Autoren der Aufnahmekoeffizient darauf normiert.

Peters und Ewing (1995) untersuchten die Reaktion von NO_2 auf einem $\text{NaCl}(100)$ -Einkristall und führten die geringen Werte für γ darauf zurück, dass die Umsetzung nur an den Fehlstellen der Oberflächen ablaufen kann. Ihre Deutung für die erhöhte Aufnahmewahrscheinlichkeit bei Hinzufügung von Wasserdampf (9,5 mbar) ist die durch Bildung von 1-2 Monolagen Wasser auf der Oberfläche erhöhte Anzahl an Oberflächendefekten. Es könnte theoretisch auch eine Änderung von α hervorgerufen worden sein, was aber experimentell nicht untermauert werden konnte. Der Diffusionskoeffizient beträgt im Einkristall $D_s \sim 10^{-30} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Somit finden alle Prozesse auf der Oberfläche statt.

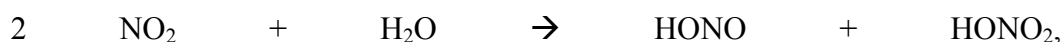
Auch nach Vogt und Finlayson-Pitts (1994) fördert Wasserdampf (17 mbar) auf der Oberfläche die Reaktivität und regeneriert diese wieder. Bei Untersuchung des Salzes wurde festgestellt, dass die Konzentration an Nitrat im oberen Teil der Probe um einen Faktor 2 höher lag als im unteren Teil des Presslings. Der Gradient lässt auf eine nicht nur auf die Oberfläche beschränkte Reaktion schließen.

Für die Reaktion von NO_2 auf NaCl zu NOCl und NaNO_3 wurde $\Delta H_0^{298\text{K}} = -174,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ angegeben (Leu *et al.* 1995). Jedoch wird in keiner Studie NOCl als Produkt erhalten.

Langer *et al.* (1997) bestimmten die Ordnung für die Reaktion auf NaCl zu 1,8 bzw. 1,6 in Helium bzw. Luft, auf synthetischen Seesalz-Partikeln jedoch zu 1,8 in Helium, aber nur zu 1,2, in Luft. Daher wird hier der Aufnahmekoeffizient auch auf NO₂ und nicht auf N₂O₄ bezogen. Sie erhalten eine Chlorid-Ionen-Bedeckung von ~ 16 % einer Monolage. Es wird bestimmt, dass die Reaktion mit synthetischem Seesalz wohl eher einer Reaktion mit kristallisierten Hydraten entspricht. Der Unterschied zwischen synthetischem Seesalz und NaCl wird auf die stärkere Stabilität der Wechselwirkung mit Magnesium zurückgeführt, was bei Natrium-Ionen nicht möglich ist.

Rossi *et al.* (1996) stellten bei der Aufnahme von NO₂ auf NaCl HONO und HCl als gasförmige Produkte fest. Auf NaBr jedoch wurden keine gasförmigen Produkte beobachtet, was sie als mögliche höhere Löslichkeit hierin deuten.

Bei Untersuchungen der Aufnahme von NO₂ auf NaCl stellten Harrison und Collins (1998) fest, dass γ bei 50 % relativer Feuchte höher ist als bei höherer Luftfeuchte. Dies wird darauf zurückgeführt, dass NO₂ an der festen Oberfläche adsorbiert wird und mit adsorbiertem Oberflächenwasser oder mit festem NaCl reagiert. Dies ist bei dem verflüssigten NaCl offensichtlich nicht möglich. Die Aufnahme auf Ammoniumsulfat zeigt keine derartige Auffälligkeit. Das Reaktionsschema wird von Harrison und Collins wie folgt angegeben:



dennoch ist die beobachtete Reaktion 1. Ordnung in NO₂.

Es stellt sich bezüglich der Wechselwirkung von NO₂ mit Seesalz oder seesalzzähnlichen Stoffen kein einheitliches Bild dar. Da die Substrate alle verschieden sind, jedoch bis auf eine Ausnahme bei gleichen Temperaturen gearbeitet wurde, lassen sich weder Rückschlüsse auf eine Temperaturabhängigkeit noch auf die wirkliche Reaktionsordnung ziehen.

Winkler *et al.* (1991) stellten bei Untersuchungen der Aufnahme von NO₂ auf NaCl-Tabletten fest, dass eine Abhängigkeit der Aufnahme vom Druck an NO₂ sowie von der Anzahl an Adsorptionsplätzen gegeben war. Sie erhielten als Parametrisierung der Reaktion von NO₂ mit NaCl eine Proportionalität zu $c_{\text{NaCl}} \cdot \sqrt{p_{\text{NO}_2}} \cdot \exp\left(\frac{-28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right)$.

Zelenov *et al.* (2002) stellten für die γ von NO₂ auf NaCl verschiedene Parametrisierungen auf, wobei sie für trockenes Salz und parallelen Fluss von NO₂ und H₂O zu anderen Ergebnissen kamen. Auf trockenem Salz gilt $\gamma = (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \cdot (1 + 1,48 \text{ cm}^3 / c_{\text{NO}_2})^{-1}$, unter feuchten Bedingungen gilt $\gamma = \gamma_0 + (2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^{-6} \cdot c_{\text{NO}_2} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}$ mit γ_0 für c_{NO_2} unter trockenen Bedingungen. Darüber hinaus liefern sie $k_{\text{des}} = 2,24 \pm 1 \text{ s}^{-1}$.

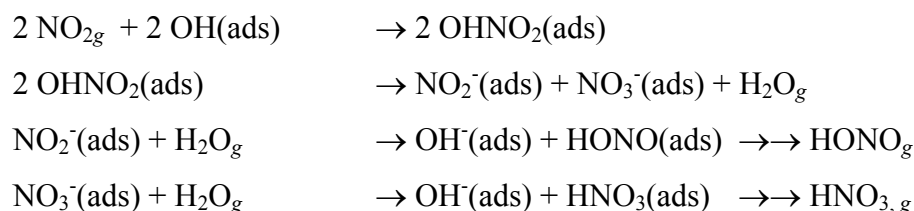
Wechselwirkung von NO₂ mit Mineral-Partikeln

γ_{kor} steht in der Tabelle für die Korrektur auf die BET-Oberfläche. Wie in der Begründung für die Auswahl der Werte schon aufgeführt, gibt es so unterschiedliche Normierungen, dass hier nicht weiter auf die Größen eingegangen wird.

Als Produkt finden Underwood *et al.* (1999), ebenso wie Goodman *et al.* (1998) bei geringen NO₂-Konzentrationen, vor allem Oberflächennitrat, jedoch wird mit zunehmender Konzentration die Oberfläche an Nitrat gesättigt und sie erhalten gasförmiges NO im Verhältnis NO₂:NO = 2:1. Geringe Mengen (1 %) N₂O waren nachweisbar, jedoch weder

HONO noch HNO₃. Sie zeigten, dass man nicht die geometrische Oberfläche einsetzen darf, da ansonsten physikalisch unsinnige Oberflächenbedeckungen von 10¹⁷ Teilchen Nitrat cm⁻² erhalten würden. Hiermit ist also nachgewiesen, dass die NO₂-Moleküle bis unter die Oberfläche transportiert werden, entweder durch Poren oder durch Diffusion in das Volumen. Hier wird ein Zweischnitt-Mechanismus postuliert, der durch die Induktionszeit der Bildung von gasförmigem NO untermauert wird. Zunächst wird ein adsorbierter Nitritkomplex gebildet, der mit einem weiteren Molekül NO₂ zu NO_g und adsorbiertem Nitrat reagiert. Ob dazu NO₂ adsorbiert sein muss (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus) oder aus der Gasphase kommt (Eley-Rideal-Mechanismus), kann nicht bestimmt werden.

In den Untersuchungen von Börensen (2000), die auf Aluminiumoxid erfolgten, wurde durch Messungen bei höherer Temperatur gezeigt, dass die Wechselwirkung trotz einer Reaktionsordnung 1,86±0,1 nicht auf N₂O₄ bezogen werden kann, denn die Aufnahme änderte sich bei höherer Temperatur im Gegensatz zu der Konstanten K_{eq} für das Dissoziationsgleichgewicht, die von 6,7 bei 298 K zu 0,16 bei 353 K abnimmt (DeMore *et al.* 1997), nicht wesentlich. Die Reaktion ist vereinbar mit dem folgenden Mechanismus:



Wechselwirkung von NO₂ mit Ruß

Die Aufnahme von NO₂ auf Ruß wurde mit verschiedenen Rußsorten und unter diversen Bedingungen durchgeführt. Besonders auf die Bildung an Produkten hatte dieses Auswirkung. So wurde unter trockenen Bedingungen als Hauptprodukt NO erhalten (z.B. Tabor *et al.* 1994), unter Zuführung von Wasser jedoch bevorzugt HONO (Kalberer *et al.* 1999, Gerecke *et al.* 2000). Ein Teil der aufgenommenen NO₂-Moleküle konnte auch nicht in der Gasphase detektiert werden, so dass dann adsorbierte Oberflächenprodukte postuliert wurden. Eine Desorption von NO₂ wurde wiederum bei keiner Untersuchung beobachtet. Ein weiterer relevanter Faktor ist die Kontaktzeit mit dem Substrat. So sind die Untersuchungen in der Knudsenzelle (Gerecke *et al.* 2000) die einzigen, die den eigentlichen Stoffübergang quantitativ beobachten. Sie stellen eine konzentrationsabhängige Parametrisierung $\gamma_0 = 0,71 - 0,053 \cdot \log([\text{NO}_2] \cdot \text{cm}^3)$ auf, wobei die Abnahme mit der Konzentrationserhöhung auch von Kleffmann *et al.* (1999) und Kirchner *et al.* (2000) bestätigt werden konnte. Die Untersuchung von Gerecke *et al.* ist die einzige, die sich auf die unmittelbare Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat bezieht. In den Untersuchungen in der Aerosolkammer (Kamm *et al.* 1997, Saathoff *et al.* 2001) betragen die Wechselwirkungszeiten einige Tage. Es wird keine Aufnahme von NO₂ mehr nachgewiesen. Somit wird hier das Postulat bestätigt, dass die aktiven Oberflächenzentren als Reaktionspartner wirken und verbraucht werden. Modellierungen (z.B. Gerecke *et al.* 2000) zeigen, dass sämtlicher Ruß der Atmosphäre innerhalb weniger Stunden verbraucht würde, wenn die Aufnahmekoeffizienten nicht durch Sättigungseffekte abnehmen würden. Allen Studien gemeinsam ist die Passivierung binnen kurzer Zeit (Sekundenmaßstab). Die Form des Kohlenstoffpartikels ist nicht so wichtig für γ , aber die effektive Oberfläche. Nach Tabor *et al.* (1994) fördert ein zugemischter Fluss von H₂O nicht die Aufnahme von NO₂. Dies wird auf die hydrophobe Natur der reduzierten C-Verbindungen zurückgeführt.

Kalberer *et al.* (1999) untersuchten die Bildung von HONO aus NO₂ an Rußteilchen mittels radioaktiv markierter Tracersubstanzen. Sie stellten fest, dass die Reaktion sehr schnell stoppt und es somit sinnvoller ist, eine obere Grenze für die mögliche Teilchenbildungszahl anzugeben als einen Aufnahmekoeffizienten. Diese Grenze bestimmten sie zu maximal $\sim 1 \cdot 10^{15}$ gebildeter Teilchen HONO pro Quadratcentimeter Partikeloberfläche. Dies erfolgte unabhängig von der NO₂-Konzentration. Es wurden weder NO noch HNO₃ gebildet. Sie kommen mechanistisch zu dem Schluss, dass die Reaktion von NO₂ zu HONO als Reduktion direkt an einer aktiven Stelle der Oberfläche stattfindet und in kurzer Zeit verläuft, wobei H₂O notwendig ist. Jedoch nimmt die Effizienz ab, wenn die relative Feuchte 40 % übersteigt, da H₂O um die gleichen aktiven Zentren konkurriert. Die Oberfläche wird schnell verbraucht. Sauerstoff und Stickstoff der Atmosphäre haben ein zu geringes Redox-Potenzial für diese Reaktion, Ozon jedoch kann mit NO₂ konkurrieren. Die Dotierung mit Schwefelsäure hat lediglich Einfluss auf die Produktverteilung (Kleffmann *et al.* 1999).

Kirchner *et al.* (2000) unterscheiden zwei Typen von aktiven Zentren. An Typ 1 findet eine schnelle Reaktion statt, das γ wird als γ_{ini} bezeichnet, Typ 2 liefert langsamere Prozesse bis zur Sättigung und wird mit γ_r beschrieben.

7.3 NO₃

Das Nitrat-Radikal, NO₃, bildet sich hauptsächlich aus NO₂ durch die Reaktion mit Ozon. Es ist das wichtigste Oxidanz in der nächtlichen Troposphäre (Wayne *et al.* 1991) und bildet auch ohne Photolyse durch die Reaktion mit NO₂ Distickstoffpentoxid, N₂O₅. Es bietet Verlustprozesse für viele Komponenten und kann Radikalreaktionen in Partikeln auslösen. Die durchschnittliche Troposphären-Konzentration beträgt 10^7 cm^{-3} (Wayne *et al.* 1991). In der marinen Grenzschicht finden sich 10...20 ppt (Platt *et al.* 1984).

Eine wichtige Gasphasenreaktion ist die mit DMS mit $k = 8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Wayne *et al.* 1991), die unter Bedingungen der marinen Grenzschicht einen NO₃-Abbau mit $k = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bewirkt (Seisel *et al.* 1997). Nach Geyer *et al.* (2001) kommt der Reaktion von NO₃ mit Aerosolen im Verhältnis zu anderen Senken dieser Substanz in der kontinentalen Grenzschicht jedoch keine Bedeutung zu.

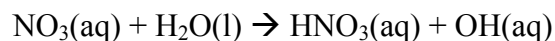
Tabelle 7-3: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von NO₃

	Substrat	T [K]	γ	Referenz
γ	Eis	170...200	$< 10^{-3}$	Fenter und Rossi 1997
γ	Eis (+ HCl(g))	190	$< 10^{-4}$	Seisel <i>et al.</i> 1999
γ	Eis (+ HBr(g))	190	$0,35 \pm 0,08$	Seisel <i>et al.</i> 1999
γ	Eis (+ HI(g))	190	$0,55 \pm 0,1$	Seisel <i>et al.</i> 1999
γ	Wasser	273	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	Rudich <i>et al.</i> 1996
γ	0,01 M NaCl	273	$1,1 \cdot 10^{-3}$	Rudich <i>et al.</i> 1996
γ	0,5 M NaCl	273	$6 \cdot 10^{-3}$	Rudich <i>et al.</i> 1996
γ	0,5 mM NaNO ₂	273	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Rudich <i>et al.</i> 1996
γ	3,8 mM NaNO ₂	273	$4,6 \cdot 10^{-3}$	Rudich <i>et al.</i> 1996

γ	1 mM NaBr	273	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Rudich <i>et al.</i> 1996
γ	10 mM NaBr	273	$5,5 \cdot 10^{-3}$	Rudich <i>et al.</i> 1996
γ	$0,5 \cdot 10^{-5}$ M KI	273	$0,9 \cdot 10^{-3}$	Rudich <i>et al.</i> 1996a
γ	$8 \cdot 10^{-5}$ M KI	273	$3,2 \cdot 10^{-3}$	Rudich <i>et al.</i> 1996a
γ	0,1 M NaCl	293	$\geq 2 \cdot 10^{-3}$	Thomas <i>et al.</i> 1998
γ	60...95 % H ₂ SO ₄	170...200	$< 10^{-3}$	Fenter und Rossi 1997
γ_0	NaCl	258...301	$(1,7 \pm 1,2) \cdot 10^{-2}$	Gratpanche und Sawerysyn 1999
γ_0	NaCl	293	0,04	Gershenson <i>et al.</i> 1999
γ_{ss}	NaCl	293	$2 \cdot 10^{-3}$	Gershenson <i>et al.</i> 1999
γ	NaCl	298	$(4,6 \pm 4) \cdot 10^{-2}$	Seisel <i>et al.</i> 1999
γ_{ss}	NaCl	373	$1,75 \cdot 10^{-3}$	Gershenson <i>et al.</i> 1999
γ_{ss}	NaBr	293	$9,7 \cdot 10^{-2}$	Gershenson <i>et al.</i> 1999
γ_0	NaBr	293	0,2...0,3	Gershenson <i>et al.</i> 1999
γ_0	NaBr	243...293	$0,11 \pm 0,06$	Gratpanche und Sawerysyn 1999
γ	KBr	298	$0,2 \pm 0,1$	Seisel <i>et al.</i> 1999
γ_{ss}	NaBr	373	$6,9 \cdot 10^{-2}$	Gershenson <i>et al.</i> 1999
γ	KI	298	$0,33 \pm 0,09$	Seisel <i>et al.</i> 1999
γ	Ruß (trocken)	294	$3 \cdot 10^{-4}$	Saathoff <i>et al.</i> 2001
γ	Ruß (50 % RF)	294	$\leq 10^{-3}$	Saathoff <i>et al.</i> 2001

Die Aufnahmekoeffizienten auf wässrigen Lösungen zeigen, dass die Wechselwirkung durch die Löslichkeit limitiert wird. So lässt sich eine deutliche Erhöhung von γ feststellen, sobald der Lösung Ionen zur Abreaktion zugegeben werden, wobei der Prozess konzentrationsabhängig zunimmt.

In der Diskussion ist, ob schon die Aufnahme von NO₃ als reaktiv angesehen wird:



Die Gruppe von Rudich (Rudich *et al.* 1996, Imamura *et al.* 1997) postuliert dieses, da schon die Aufnahme in reinem Wasser ohne Sättigung verläuft. Diese Deutung wird in der Literatur noch nicht als gesichert anerkannt (Thomas *et al.* 1998).

Rudich *et al.* erhielten für die Hinreaktion eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{\text{hin}} = 23 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und mittels der Gleichgewichtskonstanten von Katsamura *et al.* (1991) $k_{\text{rück}} = (1,4 \pm 0,1) \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dies stimmt auch mit thermodynamischen Überlegungen überein.

Die reaktive Wechselwirkung mit Lösungen wird als zusammengesetzter Prozess beschrieben: $k' = k_w + k_i \cdot a_x$. Der erste Term beschreibt die Reaktion mit Wasser, der zweite ist die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die Reaktion mit dem entsprechenden Ion X⁻ der Aktivität a .

Nach Division durch die Geschwindigkeitskonstante der Referenzreaktion mit dem Cl^- , die $k = 2,8 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Exner *et al.* 1992) beträgt, erhalten Rudich *et al.* aus den Daten für die Größe $(K_{\text{H}})^2 \cdot D_l = (3,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-6} \text{ M}^2 \text{ atm}^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

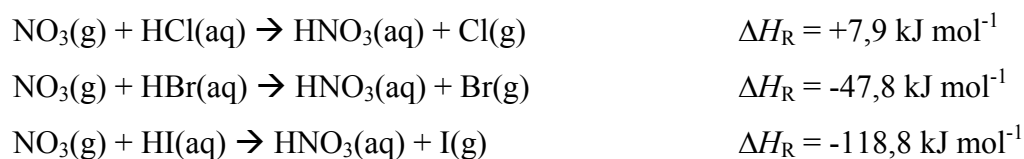
Aus diesen Überlegungen folgen durch Relativmessungen die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit den anderen Gegenionen:

Spezies	HSO_3^-	SO_3^{2-}	OH^-	HCOO^-	CH_3COO^-	Br^-	I^-	NO_2^-
$k [10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	29	18	2,1	0,14	0,11	100	4600	180

Die Größen sind jeweils zweiter Ordnung, da die Reaktion im Tropfenvolumen und nicht die an der Oberfläche limitierend wirkt.

Thomas *et al.* (1998) widersprechen Rudich *et al.* (1996) insofern, dass deren K_{H} zu klein sei und sich das Aufnahmeverhalten auch ohne eine postulierte Reaktion von NO_3 mit H_2O erklären ließe. Da sich jedoch die Ergebnisse der Gruppe um Rudich nicht mit denen der anderen Veröffentlichungen decken und sie nur auf Relativmessungen bezogen auf eine Reaktion beruhen, die nicht widerspruchsfrei steht, wird in dieser Arbeit auf die Messungen von Thomas *et al.* (1998) zurückgegriffen, mit denen die Ergebnisse von Rudich *et al.* unter Auslassung der Reaktion mit H_2O erklärt werden können.

Auch Seisel *et al.* (1999) stellen zunehmenden Aufnahmekoeffizienten mit steigender Halogenwasserstoff- (HX-)Konzentration fest. Die unterschiedlich effiziente Aufnahme von NO_3 auf Eis im Fluss mit HX verhält sich, wie die Thermodynamik vorhersagt: (Werte bei 300 K)

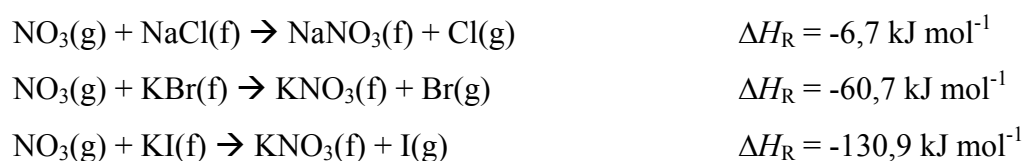


Eine Aufnahme von NO_3 in Gegenwart von HCl findet nicht statt, mit HBr und in zunehmendem Maße auch HI jedoch sehr stark, wobei schnell Sättigung erreicht wird. Das Aufnahmeverhalten ist von der HX-Konzentration abhängig, indem bei geringsten Konzentrationen lediglich die gleiche Aufnahme wie auf Eis erfolgt. Diese Aufnahme geschieht unabhängig davon, ob NO_3 und HX gemeinsam über Eis geleitet werden oder die Oberfläche mit HX dotiert ist. Bei Letzterem jedoch wird schneller eine Sättigung erreicht, wenn nicht mehr genügend HX an der Oberfläche zur Verfügung steht.

Fenter und Rossi (1997) konnten keine Wechselwirkung zwischen NO_3 und konzentrierter flüssiger Schwefelsäure feststellen. Auch auf Eis war die Aufnahme nicht nachweisbar.

Die Aufnahme von NO_3 auf Salzen hängt lediglich vom Anion, nicht vom Kation des Salzes ab, wie die Untersuchungen beweisen, da sich hierin die Reaktivität des NO_3 -Radikals zum Anion als wichtigste Eigenschaft des Salzes ausdrückt.

Nach Seisel *et al.* (1999) finden folgende Reaktionen auf den untersuchten Salzen statt.



Die Aufnahme ist unabhängig von der NO_3 -Konzentration. Es wurden verschiedene Partikelgrößen untersucht und festgestellt, dass die Aufnahme in der Knudsenzelle auf die geometrische Oberfläche normiert werden kann und die innere Oberfläche keine Rolle spielt. Der Deliqueszenzpunkt von NaCl liegt bei einer relativen Feuchte von 75 % bei 298 K (Warneck 1988). HCl ist das einzige Produkt in der Gasphase bei der Aufnahme von NO_3 auf NaCl.

Gershenzon *et al.* (1999) liefern diverse Parameter, auch thermodynamischer Art. Für α wird 1 angenommen. Folgende Postulate wurden zur Auswertung gemacht:

1. Die Oberflächenreaktion ist langsamer als die Desorption und findet nur in der obersten Schicht statt.
2. Die Kinetik der Adsorption entspricht einer Langmuir-Adsorption.
3. Es gibt eine Schwellenkonzentration, oberhalb derer die Oberflächenkonzentration praktisch nicht mehr von der Gasphasenkonzentration abhängt.

Sie erhalten aus den Experimenten als Parameter die Adsorptionswärme, die Zersetzungswärme des Komplexes von NO_3 mit dem Salz und die Geschwindigkeits- bzw. Prozesskonstanten für die jeweiligen Prozesse der Adsorption, der Desorption und der Reaktion. Die Adsorptionskinetik erscheint, vor allem im Gegensatz zur Desorption, unabhängig vom Substrat. Die von ihnen vorgestellten Werte beziehen sich jedoch auf die konkrete Probenvorbereitung und die entsprechenden Bedingungen gerade jenes Salzes, so dass ihre Aussagekraft so eingeschränkt ist, dass die einzelnen Resultate nicht weiter in Bezug auf die Modellierung atmosphärischer Prozesse angewendet werden.

Gratpanche und Sawerysyn (1999) liefern für die Aufnahme von NO_3 auf NaBr eine Parametrisierung von $\gamma = 1,6 \cdot 10^{-3} \cdot \exp[(1210 \pm 200/T)]$ über den gemessenen Temperaturbereich und schließen auf möglichen Einfluss bzw. Konkurrenzfähigkeit zu homogenen Reaktionen in der marinen Troposphäre in der Nacht.

Seisel *et al.* (1999) stellen auf aufgespritzten Seesalz-Partikeln zeitabhängiges Verhalten fest, wie auch von Gratpanche und Sawerysyn (1999) sowie Gershenzon *et al.* (1999) beobachtet wird. Nach starker anfänglicher Aufnahme ist eine Abnahme bis zu einem Gleichgewichtswert zu beobachten, der um einen Faktor 5...10 unter dem Anfangswert liegt. Dieses wird, da die Aufnahme unabhängig von der NO_3 -Konzentration ist, auf die Bildung einer unreaktiven NaNO_3 -Schicht zurückgeführt. Es wird auf die zur Aufnahme notwendige Existenz von Wasser hingewiesen. Nicht alles Wasser lässt sich von der Oberfläche entfernen, so dass einige Monolagen verbleiben. In diesem Zusammenhang wird jedoch noch diskutiert, ob dies in einer hochkonzentrierten Lösung oder in Sammlung von Wasser an bestimmten Oberflächendefekten resultiert. γ ist unabhängig von der Art der Probenaufbereitung, woraus geschlossen wird, dass die Diffusion ins Volumen nicht mit der Reaktion oder Desorption konkurrieren kann. Im Gegensatz zu grobkörnigen Substraten tritt bei Pudersubstraten jedoch keine Sättigung auf.

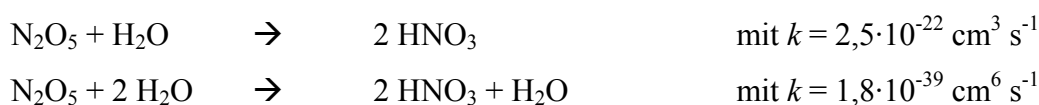
7.4 N_2O_5

Bei der Hydrolyse von Distickstoffpentoxid handelt es sich um eine der wichtigsten heterogenen Reaktionen, die die Chemie in der Atmosphäre beeinflussen. Es bildet sich HNO_3 , das sich in kondensierter Phase löst, was den Stickoxidgehalt in der Atmosphäre erniedrigt.

N_2O_5 liegt in belasteter Atmosphäre in Mischungsverhältnissen $x \leq 15$ ppb vor, typischerweise jedoch im Bereich $x = 1$ ppb, in entlegenen Gebieten wie der Arktis jedoch nur bei $x \sim 50$ ppt (Livingston und Finlayson-Pitts 1991). Die Reaktion $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$ verläuft in der Gasphase mit $k < 2,7 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Sverdrup *et al.* 1987) sehr langsam, N_2O_5 ist thermisch stabil mit $\tau = 21$ s bei 298 K (Wayne *et al.* 1991).

Nach George *et al.* (1994) gilt $\sqrt{k \cdot K_H} > 800 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, für den Phasentransfer erhalten sie $\Delta H_{\text{obs}} = (-40,2 \pm 6,7) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S_{\text{obs}} = (-180 \pm 25) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Nach Wahner *et al.* (1998a) ist die Desorption von Teflonwänden zu vernachlässigen. Das Aufnahmeverhalten kann durch Gasphasenreaktionen einer Ordnung > 1 beschrieben werden, wobei zwei Kanäle vorliegen:



Der Desorptionsbeitrag von der Wand ist niedriger als 5 % und damit zu vernachlässigen. Der Effekt der Gasphasenreaktionen auf die Atmosphäre ist jedoch schwer zu quantifizieren bzw. nachzuweisen, da sie dort stets von heterogenen Reaktionen überlagert werden.

Das Dissoziationsgleichgewicht zu NO_2 und NO_3 liegt bei 293 K zu weniger als 1 % auf der dissoziierten Seite (Mozurkewich und Calvert 1988).

Wahner *et al.* (1998) untersuchten die Hydrolyse in der Gasphase und stellten fest, dass durch Wandreaktionen häufig zu hohe Geschwindigkeitskonstanten gemessen wurden, die sich atmosphärisch nicht bestätigen ließen. In der Atmosphäre muss eine Reaktion höherer Ordnung (2. Ordnung in H_2O) erfolgen, was die Lebensdauer von N_2O_5 (für 50 % RF, $T = 291 \text{ K}$, $p = 1000 \text{ mbar}$) von 4,5 auf 1,5 Stunden erniedrigt. Bei höheren H_2O -Anteilen wird die Reaktion wichtiger. Da jedoch in der Troposphäre zusätzlich ein größerer Anteil an Partikeln die verfügbare Oberfläche erhöht, wird der Beweis erschwert.

Tabelle 7-4: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von N_2O_5

Substrat (a [μm])	T [K]	γ_{obs}	Referenz
Eis	185	$\geq 1 \cdot 10^{-3}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988
Eis	185	$(7 \pm 3) \cdot 10^{-4}$	Zondlo <i>et al.</i> 1998
Eis (Bulk)	188	$\leq 0,034 \pm 0,008$	Quinlan <i>et al.</i> 1990
Eis (Film)	188	$\leq 0,023 \pm 0,008$	Quinlan <i>et al.</i> 1990
Eis	188	0,004	Quinlan <i>et al.</i> 1990
Eis	195	$0,028 \pm 0,011$	Leu 1988
Eis	200	$0,024 \pm 0,008$ (γ_0)	Hanson und Ravishankara 1991
Eis/HCl	185	$\geq 3 \cdot 10^{-3}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988
Eis + HCl	195	$0,028 \pm 0,011$	Leu 1988
HCl auf Eis	200	$(0,5 \dots 3,5) \cdot 10^{-2}$	Seisel <i>et al.</i> 1998
HBr auf Eis	180	$\leq 0,15$	Seisel <i>et al.</i> 1998
HBr auf Eis	200	$0,11 \dots 0,02$	Seisel <i>et al.</i> 1998

0,1 M HBr (s)	200	$\leq 0,10$	Seisel <i>et al.</i> 1998
NAT	188	$0,013 \pm 0,003$	Quinlan <i>et al.</i> 1990
NAT	200	$(6 \pm 3) \cdot 10^{-4}$	Hanson und Ravishankara 1991
NAT (+HCl)	200	$(3,2 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	Hanson und Ravishankara 1991
HBr auf HNO ₃ /Eis	200	0,06	Seisel <i>et al.</i> 1998
HNO ₃ auf Eis + HBr	200	$5 \cdot 10^{-3}$	Hanson und Ravishankara 1992b
60 % H ₂ SO ₄ (s)	192	0,001	Hanson und Ravishankara 1993
60 % H ₂ SO ₄ (s)	205	0,005	Hanson und Ravishankara 1993
Wasser	262	0,03	George <i>et al.</i> 1994
Wasser	278	0,013	George <i>et al.</i> 1994
Wasser	264	$(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
Wasser	275	$(1,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
Wasser	271	$0,061 \pm 0,004$	Van Doren <i>et al.</i> 1990
Wasser	282	$0,040 \pm 0,005$	Van Doren <i>et al.</i> 1990
Wasser	283	0,03	Van Doren <i>et al.</i> 1991
Wasser	293	$(3,7 \dots 9,1) \cdot 10^{-3}$	Schütze und Herrmann 2002
Wasser	295	$\geq 5 \cdot 10^{-3}$	Kirchner <i>et al.</i> 1990
Wasser	293	$(2,5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	Msibi <i>et al.</i> 1994
1 M NaCl	262	$0,017 \pm 0,015$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
1 M NaCl	278	$(1,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
1 M NaCl	263	0,039	George <i>et al.</i> 1994
1 M NaCl	278	0,014	George <i>et al.</i> 1994
0,8 M NaCl	293	$(1,5 \pm 1) \cdot 10^{-2}$	Msibi <i>et al.</i> 1994
0,01...1 M NaBr	270...276	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
0,1...1 M NaI	271...277	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
NaNO ₃ (~ 0,01)	293 ± 2	$(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	Wahner <i>et al.</i> 1998
NaNO ₃ (~ 0,01)	293 ± 2	$(2,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	Wahner <i>et al.</i> 1998
(NH ₄) ₂ SO ₄ -Aerosole	274	0,09	Mozurkewich und Calvert 1988
(NH ₄) ₂ SO ₄ -Aerosole	293	0,05	Mozurkewich und Calvert 1988
20 % (NH ₄) ₂ SO ₄ (0,5...3)	297 ± 1	$0,017 \pm 0,002$	Hu und Abbatt 1997
40 % (NH ₄) ₂ SO ₄ (0,5...3)	297 ± 1	$0,023 \dots 0,004$	Hu und Abbatt 1997
60 % (NH ₄) ₂ SO ₄ (0,5...3)	297 ± 1	$0,053 \pm 0,006$	Hu und Abbatt 1997
80 % (NH ₄) ₂ SO ₄ (0,5...3)	297 ± 1	$0,044 \pm 0,008$	Hu und Abbatt 1997

0,4 M NH ₄ HSO ₄	293	$(5\pm 2)\cdot 10^{-3}$	Msibi <i>et al.</i> 1994
Glas + HBr (+ RF)	201	$< 10^{-4} \dots 5\cdot 10^{-3}$	Hanson und Ravishankara 1992b
60 % H ₂ SO ₄ (~ 0,1)	201...230	0,1	Hanson 1997
74...96 % H ₂ SO ₄ (l)	220±5	$(5,5\pm 1)\cdot 10^{-2}$	Williams <i>et al.</i> 1994
60 % H ₂ SO ₄ (0,18±0,03)	230...270	0,075±0,03	Hanson und Lovejoy 1994
70 % H ₂ SO ₄ (0,18±0,02)	230	0,11±0,04	Hanson und Lovejoy 1994
80 % H ₂ SO ₄ (0,16±0,04)	230...270	0,085±0,03	Hanson und Lovejoy 1994
60 % H ₂ SO ₄ (0,03...0,1)	230	0,077	Fried <i>et al.</i> 1994
70 % H ₂ SO ₄ (0,03...0,1)	230	0,146	Fried <i>et al.</i> 1994
68 M% H ₂ SO ₄	233	$3\cdot 10^{-4}$	Harker und Strauss 1981*
68 M% H ₂ SO ₄	249	$1\cdot 10^{-4}$	Harker und Strauss 1981*
70±5 % H ₂ SO ₄	250	0,08	Hanson und Ravishankara 1991a
64...81 (0,03...0,1)	273	0,103±0,006	Fried <i>et al.</i> 1994
65...75 % H ₂ SO ₄ (0,08...0,2)	274	0,139	Mozurkewich und Calvert 1988
73 % H ₂ SO ₄ (200)	283	0,058	Van Doren <i>et al.</i> 1991
65...75 % H ₂ SO ₄ (0,08...0,2)	293	0,10	Mozurkewich und Calvert 1988
70 % H ₂ SO ₄ (0,18±0,02)	296	0,06±0,02	Hanson und Lovejoy 1994
17 % H ₂ SO ₄ (0,5...3)	297±1	0,023±0,004	Hu und Abbatt 1997
40 % H ₂ SO ₄ (0,5...3)	297±1	0,038±0,012	Hu und Abbatt 1997
59 % H ₂ SO ₄ (0,5...3)	297±1	0,06±0,02	Hu und Abbatt 1997
66 % H ₂ SO ₄ (0,5...3)	297±1	0,050±0,008	Hu und Abbatt 1997
70 % H ₂ SO ₄	300	0,06±0,01	Lovejoy und Hanson 1995
96 % H ₂ SO ₄	300	$> 3,8\cdot 10^{-5}$	Baldwin und Golden 1979
53 % H ₂ SO ₄	200	0,11	Zhang <i>et al.</i> 1995
H ₂ SO ₄ /HNO ₃ (29,4/16,4%)	195	0,034	Zhang <i>et al.</i> 1995
H ₂ SO ₄ /HNO ₃ (5/41%)	220	0,021	Zhang <i>et al.</i> 1995
H ₂ SO ₄ /HNO ₃ (40/10%)	200	0,045	Zhang <i>et al.</i> 1995
H ₂ SO ₄ /HNO ₃ (5/41%)(s)	220	0,01	Zhang <i>et al.</i> 1995
NaCl-Aerosol (0,01...0,3)	292	0,024...0,05	Behnke <i>et al.</i> 1991
NaCl-Aerosol (0,01...0,3)	292	(0,03±0,02)	Zetzsch und Behnke 1992
NaCl (trocken)	223...296	$< 10^{-4}$	Leu <i>et al.</i> 1995
NaCl	223	$2,4\cdot 10^{-4}$	Leu <i>et al.</i> 1995
NaCl	296	$4,5\cdot 10^{-4}$	Leu <i>et al.</i> 1995

NaCl	298	$(3\pm1)\cdot10^{-4}$	Koch <i>et al.</i> 1999
NaCl	298	$5\cdot10^{-4}$	Caloz 1997
NaCl	298	$> 2,5\cdot10^{-3}$	Livingston und Finlayson-Pitts 1991
NaCl (trocken)	298	$(5\pm2)\cdot10^{-4}$	Fenter <i>et al.</i> 1996
KBr	298	$4\cdot10^{-3}$	Caloz 1997
KBr	298	$(2,5\pm1)\cdot10^{-3}$	Koch <i>et al.</i> 1999
KBr (trocken)	298	$(4\pm2)\cdot10^{-3}$	Fenter <i>et al.</i> 1996
Al ₂ O ₃	293	$2,7\cdot10^{-3}$	Börensens 2000
Sahara-Staub	293	$2,3\cdot10^{-3}$	Börensens 2000
Sahara-Staub	298	$(2,8\pm0,3)\cdot10^{-3}$	Seisel (priv. Mitt.)
Ruß (trocken)	294	$(4\pm2)\cdot10^{-5}$	Saathoff <i>et al.</i> 2001
Ruß (50 % RF)	294	$(2\pm1)\cdot10^{-4}$	Saathoff <i>et al.</i> 2001

* zitiert in Mozurkewich und Calvert 1988

Wechselwirkung von N₂O₅ mit wässrigen Lösungen/Eis

Nach Leu (1988) ist das einzige Produkt in der kondensierten Phase HNO₃. Bei Zusatz von HCl in Eis (0,015 bzw. 0,04 Molfraktionen) wird auch ClNO₂ gebildet. Die Reaktionswahrscheinlichkeit steigt mit $c(\text{HCl})$ an. α liegt bei 1.

George *et al.* (1994) erhalten aus den Aufnahmeexperimenten Grenzwerte für γ , woraus sie auf die thermodynamischen Größen für Enthalpie und Entropie schließen. Nach dem gängigen Widerstandsmodell erhalten sie auch einzusetzende Größen für K_H und die Geschwindigkeitskonstante. Der Unterschied zwischen reinem Wasser und NaCl-Lösung ist nicht sehr ausgeprägt im Rahmen der Versuchsgenauigkeit. Die Oberfläche wird, wegen der schnellen Geschwindigkeit der Reaktion von N₂O₅ mit Wasser, als nicht gesättigt angesehen, somit kann N₂O₅ unter den Versuchsbedingungen als unbegrenzt löslich angesehen werden. Es wird um den Gasphasentransportterm korrigiert.

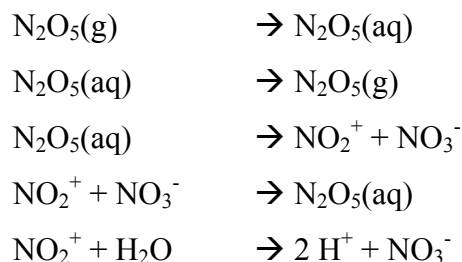
Bei der Aufnahme in NaCl-Lösung muss bedacht werden, dass sich ClONO bildet. Da dies verdampft, muss der Aufnahmekoeffizient, der indirekt in der Lösung bestimmt wird, um diesen Anteil (67±7 % Ausbeute) korrigiert werden. Die Differenz zu Van Doren *et al.* (1990) wird durch deren stärkere Wandverluste erklärt.

Bei der Berechnung thermodynamischer Größen, die George *et al.* (1994) angeben, muss jedoch auf die falsche Anwendung geachtet werden: Es wird γ anstelle von α verwendet!

Schweitzer *et al.* (1998) stellen keinen Einfluss von Salzen in der Lösung fest. Die Aufnahme ist auch nicht von der Temperatur abhängig. Dies erklären sie damit, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Dissoziation von N₂O₅ sein sollte. Die Ausbeute der Reaktion mit NaX in der Lösung beträgt ~ 1.

Die unterschiedlichen Werte von Wahner *et al.* (1998) sind auf Variationen in der Luftfeuchtigkeit zurückzuführen, die die Konzentration in den Aerosolen und damit die Nitrat-Ionenstärke stark beeinflusste. Das Gegenion Nitrat wurde gewählt, da dieses einen

Salzeffekt zeigen würde. So konnte erstmalig der direkte Nachweis für einen ionischen Mechanismus erbracht werden. Die Aufnahme von N_2O_5 in wässrige Partikel erfolgt in folgenden Schritten:



Somit lässt sich der verringerte Aufnahmekoeffizient bei den hohen Molalitäten an NaNO_3 erklären, denn damit wird das Gleichgewicht durch die letzte Reaktion auf die Seite des undissoziierten N_2O_5 verschoben. Jedoch ist ein quantitativer Nachweis schwierig, da die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten nicht bekannt sind. Darüber hinaus ändert sich der effektive Henry-Koeffizient mit der Molalität und ist nicht für alle Fälle bekannt. Es wurde also lediglich eine verallgemeinerte Form verwendet, um den Prozess nachzuvollziehen, und daraus γ bestimmt. Aus dieser Untersuchung wurde ein Henrykoeffizient $K_H = 5 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ erhalten. Die Ausbeute an gasförmigem HNO_3 beträgt etwa 70 %.

Mozurkewich und Calvert (1988) erkennen auf Ammoniumsulfat-Aerosolen eine leichte T -Abhängigkeit, die jedoch in Verbindung gebracht wird mit erhöhtem NH_3 -Anteil in der Gasphase. Es wurde das Verhältnis zwischen NH_3 und H_2SO_4 variiert. Je höher der NH_3 -Anteil war, desto geringer wurde die Aufnahme. Wenn NH_3 verdampft, kann sich kurzfristig eine Schwefelsäureoberfläche bilden, die N_2O_5 effizienter aufnimmt. Bei 40 % RF bildet sich ein Maximum aus, stärker bei 293 als bei 274 K. Dies wird in Verbindung gebracht mit dem Deliqueszenzpunkt von Ammoniumsulfat, der bei 293 K bei 39,7 % liegt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Dissoziation, nicht die Reaktion mit Wasser. Es wird eine geringe Änderung mit der Partikelgröße festgestellt. Nach Reanalyse der Daten durch Fried *et al.* (1994) sind aufgrund falscher plug-flow-Korrektur jedoch von den γ -Werten etwa 15 % zu subtrahieren.

Hanson und Ravishankara (1991) beobachten schnelle Sättigung und schließen, dass die nicht-poröse Eis-Oberfläche durch Bildung von HNO_3 zu NAT passiviert wird, wobei rechnerisch etwa eine Monolage HNO_3 auf der Oberfläche verbleibt. Der Unterschied zu anderen Studien wird mit deren höherer Konzentration als γ für NAT gedeutet.

Zondlo *et al.* (1998) haben zwar die N_2O_5 -Aufnahme auf Eisfilmen gemessen, stellen jedoch durch die Aufnahme eine Bildung von HNO_3 und damit eine Veränderung der Oberfläche zum meistens unterkühlten NAT-Film fest, der mitunter bei Entzug von Wasserdampf auch als NAT oder auch NAD auskristallisierte.

Hu und Abbatt (1997) erhalten unterschiedliche Lösungskonzentrationen durch Veränderung der RF. Die größten Aufnahmekoeffizienten werden bei der kleinsten Feuchte erhalten, was darauf hin deutet, dass Wasser im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt keine Rolle spielt. Allerdings wurden wenige Versuche bei $\text{RF} < 40$ % durchgeführt, die in Aufnahmekoeffizienten $\leq 0,01$ mündeten, so dass trotz starker Schwankungen der Schluss gezogen wird, dass die Reaktion auf trockenen Partikeln sehr langsam abläuft.

Schütze und Herrmann (2002) erhalten Aufnahmekoeffizienten, die rund um den mittleren Wert $\gamma = 5,1 \cdot 10^{-3}$ mit steigendem Druck abnehmen. Dies ist auf ihren Strömungsreaktor

mit Einzelpartikeln zurückzuführen. Sie berücksichtigen diesen Druckeffekt und erhalten aus diesen Werten Haftkoeffizienten, die sie mit $\alpha = (1,1^{+1,2}_{-0,6}) \cdot 10^{-2}$ angeben.

Nach Horn *et al.* (1994) findet bei niedrigen Temperaturen (80...160 K) eine Oberflächenreaktion statt und nicht die Wechselwirkung zweier adsorbierter Spezies.

Seisel *et al.* (1998) beobachten ansteigende Aufnahmekoeffizienten mit zunehmender Menge an HX. Bei geringsten Mengen HBr erhalten sie $\gamma = 2,2 \cdot 10^{-2}$, einen Wert, der im Bereich der Aufnahme von N_2O_5 auf Eis liegt. Die Reaktion mit HX und die Hydrolyse konkurrieren hierbei um N_2O_5 . Als Produkte erhalten sie Br_2 und HONO , die nicht mit der Eisfläche wechselwirken. Es wird eine Fluss-Obergrenze von $2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ erhalten, ab welcher durch weitere Zufuhr von HBr kein höherer Aufnahmekoeffizient mehr erhalten wird. Bei Wechselwirkung von N_2O_5 mit HBr-dotierten Eisflächen werden ähnliche Ergebnisse erhalten wie im gleichzeitigen Gasstrom. Da die Aufnahme auf reinem Eis nahezu temperaturunabhängig ist, muss die beobachtete T -Abhängigkeit aus der Reaktion mit HX resultieren. Es wird im Laufe von Minuten keine Sättigung festgestellt, auch in Gegenwart von HNO_3 wird keine Inhibition beobachtet. Gepulste Experimente liefern gleiche Ergebnisse wie Versuche im stationären Gleichgewicht, jedoch unabhängig vom N_2O_5 -Fluss. Die Aufnahme von N_2O_5 auf Eis zusammen mit HCl ist nicht von der Konzentration abhängig. Es wird kein abrupter Übergang festgestellt, wenn die HCl-Schicht auf der Oberfläche von einer quasi-flüssigen in eine ganz flüssige übergeht. Hieraus wird geschlossen, dass das Aufnahmeverhalten ein ganz anderes ist: Durch die Aufnahme von HCl wird der HCl-Dampfdruck der Oberfläche erhöht, was den Netto-Aufnahmekoeffizienten erniedrigt. Hieraus folgern sie, dass das Verzweigungsverhältnis zwischen Hydrolyse und Reaktion, welches durch die HX-Konzentration bestimmt wird, für die Reaktion entscheidend ist. Es werden Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung ermittelt, und zwar für die Hydrolyse $k = 1 \pm 0,5 \text{ s}^{-1}$, für die Reaktion mit HBr: $k \cdot [\text{HBr}]_{\text{max}} = 5,6 \text{ s}^{-1}$, ansteigend mit der HBr-Konzentration.

Quinlan *et al.* (1990) verwenden die geometrische Oberfläche, stellen aber keine großen Unterschiede zwischen den Messungen auf Eisbulk und -film fest, die jeweils gefroren sind. Nach einer Induktionszeit von $\sim 125 \text{ s}$, abhängig vom Fluss, wird ein Maximalwert beobachtet, der dann wieder abnimmt bis zu einem steady-state-Aufnahmekoeffizienten. Dies wird als auto-säurekatalysierter Mechanismus gedeutet, der zur Sättigung führt. Eine Reduzierung geschieht mit zunehmendem HNO_3 -Anteil im Eis.

Nach Hanson und Ravishankara (1992b) muss der gemessene Aufnahmekoeffizient $\gamma \geq 0,004$ durch die Reaktion zwischen N_2O_5 und HBr hervorgerufen werden, da die alleinige physikalische Adsorption nicht ausreicht. Bei höheren Konzentrationen der Reaktanden erhalten sie $\gamma \sim 0,04$, was sie auf einen Wechsel der Phasen schließen lässt, denn intermediäre Werte tauchen nicht auf. Sie deuten dieses Verhalten als Bildung einer flüssigen Phase, die den schnelleren diffusiven Abtransport der Reaktanden von der Grenzfläche ermöglicht.

Wechselwirkung von N_2O_5 mit Schwefelsäureoberflächen

Lovejoy und Hanson (1995) untersuchten die Aufnahme von N_2O_5 auf Schwefelsäure-Aerosolen mit Radien im Bereich von $0,05 \dots 0,15 \text{ }\mu\text{m}$ und einer Verteilung von $\pm 30 \text{ }\%$. Jedoch lag eine starke Verunreinigung von HNO_3 vor, die einige Male höher als N_2O_5 konzentriert war, was mittels des MS-Nachweises an Nitrat in der Flüssigphase nicht zu

differenzieren war. Die Auswerteprozedur erfolgte gemäß Brown (1978) für laminaren Fluss, wobei auf die Berechnungen von Fuchs und Sutugin (1970) zurückgegriffen wird.

Die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung für den Verlust aus der Gasphase ist

$$k^I(r) = \frac{\gamma \cdot N \cdot u \cdot \pi \cdot a^2}{1 + \gamma \cdot \left[\frac{0,750 + 0,283 \cdot Kn}{Kn \cdot (Kn + 1)} \right]} \quad (\text{Fuchs und Sutugin 1970})$$

mit N = Teilchenzahldichte, a = Teilchenradius, u = mittlere Molekülgeschwindigkeit, Kn = Knudsenzahl mit $Kn = \frac{3D_g}{u \cdot a}$.

Die erhaltenen Werte wurden auch bei Versuchen mit gepulster Zufuhr an Reaktanden im Rahmen der Fehlergrenzen bestätigt. Die Unterschiede bei unterschiedlicher Reaktorlänge wurden auf Unsauberkeiten bei einem älteren Reaktor zurückgeführt.

Nach Hanson (1997) liegt für Aerosole mit Radien $a > 0,05 \mu\text{m}$ im Rahmen der Fehlergrenze keine Abhängigkeit von Partikelgröße oder Temperatur vor. Für eine ternäre Lösung, der HNO_3 zugesetzt wird, sinkt γ mit zunehmendem Gehalt an HNO_3 . Dieser Wert liegt jedoch bei nur $\sim 20\%$. Dieses gilt sowohl für Aerosole als auch für Bulkmessungen, im Gegensatz zu der Aussage von Hanson und Lovejoy (1994), was sie jedoch auf die geringe Präzision der Bulkmessung von Hanson und Ravishankara (1991a) zurückführen. Ob α oder die Dissoziation aufnahmefähig limitierend ist, vermag die Untersuchung nicht anzugeben.

In ihrer Modellrechnung können Rodriguez *et al.* (1991) zwar den wichtigen Beitrag der Aufnahme von N_2O_5 auf Sulfat-Aerosolen zur Senkung des NO_y -Budgets bestätigen, aber keine Unterschiede zwischen $\gamma = 0,06 \dots 0,1$ erkennen.

Hanson und Lovejoy (1994) stellen keine signifikante Abhängigkeit von Temperatur oder Zusammensetzung bzw. Tropfengröße fest, heben jedoch hervor, dass die Messungen am Bulk vom Aufnahmekoeffizienten her oftmals etwas über den anderen Ergebnissen liegen. HNO_3 scheint ebenso wie die Anfangskonzentration an N_2O_5 keinen Einfluss zu haben.

Fried *et al.* (1994) stellen die Nachfolgemessungen von Mozurkewich und Calvert (1988) dar, und zwar in der gleichen Arbeitsgruppe und der gleichen Apparatur. Von daher sind diese Ergebnisse aussagekräftiger als die ursprüngliche Publikation, die relativ hohe Aufnahmekoeffizienten erhielt. Fried *et al.* stellen erstmalig eine komplexe Parametrisierung vor, die in atmosphärisch anwendbaren γ mündet. Sie berechnen γ temperatur- und konzentrationsabhängig. Da sich die Einflüsse teilweise aufheben, sind nicht für alle gemessenen Bereiche Einflüsse der genannten Größen zu erkennen. Vorsicht ist jedoch geboten bei den Berechnungen für die niedrigsten Temperaturen, da sie die Oberflächenspannung von 273 K herab extrapoliert haben.

Sie berechnen γ nach dem Ansatz von Fuchs und Sutugin und vereinfachen folgendermaßen: Da keine Größenabhängigkeit festgestellt wird, nehmen sie q als sehr groß an, womit der Korrekturterm $\Psi = 1/q$ ist. Außerdem soll $\alpha \ll Kn$ sein, womit die vereinfachte Form entsprechend dem Widerstandsmodell folgt. Jedoch werden nicht die konkreten Werte angegeben, mit denen die Parametrisierung erfolgreich durchgeführt wurde.

Verwertbare Größen sind K_H (273...230 K) = 6...60 M atm⁻¹ und $k = 4 \cdot 10^8 \dots 7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Hieraus schließen sie, dass die Deutung, Reaktion und Solvation seien unabhängig

voneinander, nicht haltbar ist. Sie geben Terme mit Aktivierungsenergien an, deren physikalischer Hintergrund jedoch nur schwer nachzuvollziehen ist. Für die Atmosphäre von 15...45 km Höhe erhalten sie Werte für γ von 0,03...0,15.

Hu und Abbatt (1997) führten ihre Untersuchungen zwar mit polydispersen Partikeln durch, jedoch waren durch Analyse mittels Einzelpartikelzählers Rückschlüsse auch auf monodisperse Partikel möglich. Das Maximum der Partikelanzahl liegt bei $a = 2...4 \mu\text{m}$. Eine Störung durch Konzentrationsveränderung der Lösung aufgrund des erzeugten HNO_3 wird ausgeschlossen. Für die Messungen auf sehr verdünnter Lösung, d.h. bei hoher RF, wird eine Hypothese des Grenzwerts der Aufnahmekoeffizienten auf Wasser gezogen, jedoch wegen der dort erhaltenen Temperaturabhängigkeit in Frage gestellt. Auffällig und ungewöhnlich ist der mit RF abnehmende Aufnahmekoeffizient. Dies wird so gedeutet, dass Wasser nicht in den limitierenden Schritt involviert sein kann, sondern dieser die Massenakkommodation oder die Dissoziation in flüssiger Phase sein muss.

Van Doren *et al.* (1991) erhalten $K_H \cdot \sqrt{k} \geq 2 \cdot 10^4 \text{ M atm}^{-1} \text{ s}^{-0,5}$. Das Verzweigungsverhältnis der HNO_3 -Ausbeute zum N_2O_5 -Abbau nimmt mit zunehmender Kontaktzeit zu.

Die Wechselwirkung von N_2O_5 mit gefrorener Schwefelsäure ist nach Hanson und Ravishankara (1993) deutlich schwächer als mit flüssigen Lösungen. Dies wird darauf zurückgeführt, dass in Festkörpern die Dissoziation nicht möglich ist. Somit wird indirekt ein ionischer Mechanismus bestätigt. Auf 60 %igen H_2SO_4 -Mischungen hängt γ bei 192 K von der relativen Feuchte ab, bei $T = 205 \text{ K}$ jedoch nicht. Bei $x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 57,7 \%$ (entsprechend SAT) liegt lediglich Temperaturabhängigkeit vor.

Wechselwirkung von N_2O_5 mit Seesalzpartikeln

Nach Livingston und Finlayson-Pitts (1991) ist die Reaktion mit NaCl für N_2O_5 deutlich effizienter als die Reaktion von N_2O_4 an Seesalzpartikeln. Die gegebene Untergrenze resultiert daraus, dass für das Produkt ClNO_2 eine Ausbeute von 1 postuliert und belegte Oberflächenplätze nicht berücksichtigt wurden. Auch nicht einbezogen wurden die Verunreinigungen an HNO_3 , wobei $[\text{HNO}_3]/[\text{N}_2\text{O}_5] = 0,55 \pm 0,16$ gemessen wurde.

Fenter *et al.* (1996) erhalten auf NaCl $\gamma = 10^{-2}$, korrigiert gemäß Keyser *et al.* (1991) um die geometrische Oberfläche zu $5 \cdot 10^{-4}$. Sie geben als γ_{tr} ihren geringsten Messwert an, da sie der rechnerischen Korrektur nicht trauen. Eine Tortuosität $\tau = 2,0$ stellt die beste Übereinstimmung mit den Messungen dar. Sie erhalten für die untersuchte Reaktion



Nach Leu *et al.* (1995) nimmt die Aufnahme leicht zu bei Zusatz von H_2O bzw. nicht vollständiger Entwässerung: bei 296 K auf $\gamma \sim 4,5 \cdot 10^{-4}$, bei 223 K auf $\gamma \sim 2,4 \cdot 10^{-4}$.

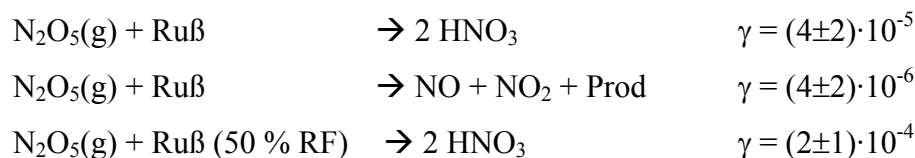
Koch *et al.* (1999) führten Verweilzeituntersuchungen durch und stellten mit dieser molekularen Fluss-Technik Zusammenhänge zwischen Verweilzeit und reaktiver Aufnahme (jeweils ansteigend) fest. Sie konnten auch die Größenordnung der Ergebnisse in der Knudsenzelle bestätigen.

Behnke *et al.* (1991) untersuchten die Aufnahme von N_2O_5 auf NaCl in Abhängigkeit der relativen Feuchte. γ stieg mit zunehmendem Wassergehalt an, das Verhältnis zwischen der Reaktion von N_2O_5 mit NaCl sank jedoch im Verhältnis zur Hydrolyse von 0,6 zu 0,3.

Zetzsch und Behnke (1992) wiesen in der Smogkammer nach, dass sich aus der Reaktion mit NaCl über das Chlornitrit atomares Cl bilden kann.

Wechselwirkung von N_2O_5 mit Rußpartikeln

Saathoff *et al.* (2001) erhielten in ihrer Aerosolkammer Werte, die nach Modellierung folgende Werte für die Kanäle der Reaktion von N_2O_5 mit Ruß unter verschiedenen Bedingungen liefern:

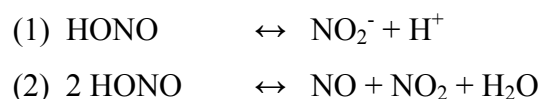


7.5 HONO

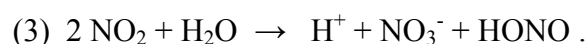
Salpetrige Säure, HONO, wird besonders in belasteter Atmosphäre gefunden, jedoch ist die Bildung immer noch nicht gänzlich verstanden. 95 % des Vorkommens in der Atmosphäre kann aus heterogenen Reaktionen stammen (Pitts *et al.* 1984).

In belasteten Gebieten werden bis zu 14 ppb HONO gefunden (Febo *et al.* 1996). In der unbelasteten Stratosphäre finden sich bis zu 10 pptv (Longfellow *et al.* 1998), im stationären Gleichgewicht liegen tagsüber 100...500 pptv vor (Vecera und Dasgupa 1991).

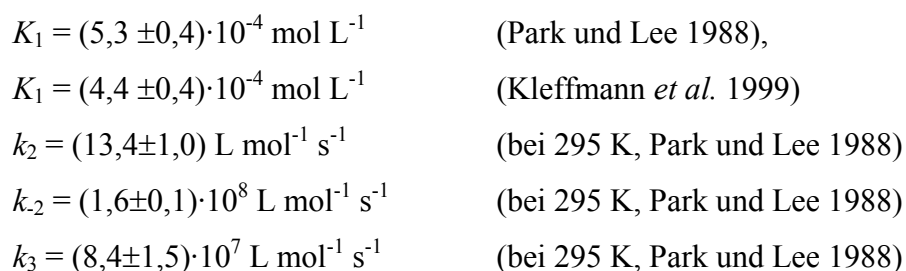
Die Aufnahme von HONO auf kondensierten Partikeln ist reaktiver Natur. Folgende Reaktionen können in flüssiger Phase ablaufen:



mit anschließender Abreaktion des NO_2 in flüssiger Phase gemäß



In der Literatur finden sich folgende Geschwindigkeits- bzw. Gleichgewichtskonstanten:



Da die Rückreaktion des Gleichgewichts (1) diffusionskontrolliert ist, teilen Bongartz *et al.* (1994) das Gleichgewicht in die folgenden Geschwindigkeitskonstanten auf:

$$\begin{array}{l} k_1 = 2,65 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \\ k_{-1} = 5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{array}$$

Tabelle 7-5: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von HONO

Substrat (a [μm])	T [K]	γ_{obs}	Referenz
Eis	180...200	10^{-3}	Fenter und Rossi 1996

0,1...10 M HCl auf Eis	190	$(7,6 \pm 2,5) \cdot 10^{-2}$	Fenter und Rossi 1996
0,01 M HCl auf Eis	190	$6 \cdot 10^{-3}$	Fenter und Rossi 1996
gefrorene HBr	190	$(2,3 \pm 1,2) \cdot 10^{-2}$	Seisel und Rossi 1997
+ HBr auf Eis	180...200	$2,2 \cdot 10^{-2}$	Seisel und Rossi 1997
10^{-1} M NaCl-Lösung (s)	190	$< 10^{-4}$	Fenter und Rossi 1996
+HBr auf 10% H_2SO_4 (s)	190	$2 \cdot 10^{-3}$	Seisel und Rossi 1997
+HBr auf 95% H_2SO_4 (s)	220	$5 \cdot 10^{-3}$	Seisel und Rossi 1997
Wasser	245	$0,021 \pm 0,03$	Bongartz <i>et al.</i> 1994
Wasser	297	$0,09 \pm 0,06$	Bongartz <i>et al.</i> 1994
Wasser	278	$(2,2 \pm 1,8) \cdot 10^{-2}$	Mertes, Wahner 1995
Wasser	299	$\geq 5 \cdot 10^{-3}$	Kirchner <i>et al.</i> 1990
6 M NaCl-Lösung	268	$< 10^{-4}$	Longfellow <i>et al.</i> 1998
NaCl-Lösung, RF=85%	279	$(2,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$	Harrison, Collins 1998
NaCl-Lösung, RF=50%	279	$(4,6 \pm 1,7) \cdot 10^{-3}$	Harrison, Collins 1998
95 % H_2SO_4	220	$0,31 \pm 0,02$	Fenter und Rossi 1996
55 % H_2SO_4	220	$(2 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	Fenter und Rossi 1996
95 % H_2SO_4	273	$0,31 \pm 0,02$	Fenter und Rossi 1996
65 % H_2SO_4	213	$0,016 \pm 0,001$	Zhang <i>et al.</i> 1996
70 % H_2SO_4	220	$0,06 \pm 0,01$	Zhang <i>et al.</i> 1996
73 % H_2SO_4	226	$0,09 \pm 0,02$	Zhang <i>et al.</i> 1996
60 % H_2SO_4 (0,14)	298	$10^{-8} \cdot p_{HONO}(\text{ppb})$	Baker <i>et al.</i> 1999
50% H_2SO_4 + $(1 \dots 25) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ HCl	205	$(2,5 \dots 16) \cdot 10^{-2}$	Longfellow <i>et al.</i> 1998
50% H_2SO_4 + $(1 \dots 40) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ HCl	250	$(1 \dots 16) \cdot 10^{-3}$	Longfellow <i>et al.</i> 1998
60% H_2SO_4 + $(1 \dots 7) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ HCl	219	$0,04 \dots 0,1$	Longfellow <i>et al.</i> 1998
60% H_2SO_4 + $(0,8 \dots 13) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ HCl	230	$(1 \dots 7) \cdot 10^{-2}$	Longfellow <i>et al.</i> 1998
60% H_2SO_4 + $(1 \dots 25) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ HCl	250	$(2 \dots 25) \cdot 10^{-3}$	Longfellow <i>et al.</i> 1998
+HBr auf 40 w% H_2SO_4 (l)	210	$4,2 \cdot 10^{-3}$	Seisel und Rossi 1997
+HBr auf 95 w% H_2SO_4	270	$1,4 \cdot 10^{-2}$	Seisel und Rossi 1997
$(NH_4)_2SO_4$ -Aerosol	279	$(2,8 \pm 1,1) \cdot 10^{-3}$	Harrison, Collins 1998
Na_2CO_3 /Glycerin	293	$4,3 \cdot 10^{-3}$	Msibi <i>et al.</i> 1993
NaCl	190	n. b.	Fenter und Rossi 1996
Ruß	298	$\sim 10^{-8}$	Kleffmann <i>et al.</i> 1999

Wechselwirkung von HONO mit wässrigen Lösungen/Eis

Auf Eis tritt innerhalb von 10 Sekunden Sättigung auf, die schon bei 3 % einer Monolage erreicht ist (Fenter und Rossi 1996). Bei Beendigung des Zuflusses wird rasch Desorption beobachtet (Fenter und Rossi 1996, Longfellow *et al.* 1998).

In den Studien von Fenter und Rossi (1996) führt die Reaktion mit HCl auf Eisoberflächen bei 180...200 K zu einer schwach T -abhängigen Aufnahme von $\gamma = (6...3) \cdot 10^{-2}$. Auf gefrorenen HCl-Lösungen (0,1...10 M) bei 180...200 K messen sie $\gamma = (7 \pm 4) \cdot 10^{-2}$. Unter Bedingungen eines gepulsten Experimentes erhalten sie in guter Übereinstimmung $\gamma = (7,6 \pm 2,5) \cdot 10^{-2}$. Daraus wird geschlossen, dass keine Sättigung stattfindet. Die Thermodynamik lässt jedoch Rückschlüsse auf eine Flüssigphase zu. Mit abnehmender Konzentration ($< 10^{-2}$ M HCl) findet keine Reaktion mehr statt, bei 10^{-2} molaren Lösungen ist $\gamma = 6,4 \cdot 10^{-3}$. Auf von Zimmertemperatur herunter gekühlter gefrorener NaCl-Lösung wurde keine Reaktion festgestellt, in 0,1 molarer Lösung jedoch die gleiche wie auf Eis.

Bongartz *et al.* (1994) korrigierten ihren Messwert für γ um den Gasphasentransport. Für α erhielten sie bei $T = 245$ K $\alpha = 0,04...0,09$. Auf Wasser ist bei niedrigen Temperaturen keine Zeitabhängigkeit in der Aufnahme festzustellen, bei Zimmertemperatur tritt jedoch im Rahmen der Experimente Sättigung auf. Dies wird auf die Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten zurückgeführt (Bongartz *et al.* 1994).

Die Schwankungsbreite in den Werten von Mertes und Wahner (1995) liegt in der Simulation ihres Haftkoeffizienten - je nach angenommenem Strömungsprofil erhalten sie den oberen oder unteren Wert für die Aufnahme. Harrison und Collins (1998) stellen eine Abhängigkeit der Aufnahme von HONO auf NaCl-Lösungen mit der relativen Feuchte fest, auf $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösungen jedoch nicht.

Wechselwirkung von HONO mit Schwefelsäureoberflächen

Bei Harrison und Collins (1998) nimmt die Aufnahme von HONO auf NaCl bei zunehmender Feuchte ab, wenn auch nicht sehr stark. Für Ammoniumsulfat hingegen ist dieser Effekt nicht festzustellen.

Baker *et al.* (1999) untersuchten sowohl die Aufnahme von HONO in Aerosolen als auch die Reaktionsgeschwindigkeit in flüssiger Phase für $x = 50...65$ %. Gasphasendiffusion und α limitieren nicht die Aufnahme, weil γ deutlich kleiner ist. Somit wurde lediglich der reaktive Term der Widerstandsgleichung verwendet. K_H nehmen sie wie von Becker *et al.* parametrisiert. Nach den gemachten Vorgaben müsste die Reaktion 1000 mal schneller sein als die gemessenen k^{II} : Auf Wasser $4,5 \pm 0,8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, auf 50 %iger Schwefelsäure $300 \pm 40 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, auf 65 % $0,13 \pm 0,01 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Somit wird eine starke Oberflächen-Reaktionsbeschleunigung gefolgert. Die Geschwindigkeitskonstante hierfür lautet bezogen auf das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auf den Aerosolen $k^{\text{II}} = (4,6 \pm 1,5) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Die Reaktion verläuft in reinem Wasser langsamer als bei Park und Lee (1988) (dort $20 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), dies wird jedoch auf Verwendung von nicht reinem Wasser zurückgeführt. Es wurden Henry-Koeffizienten ermittelt, die gut mit Baker *et al.* übereinstimmen. Als Fazit schließen sie auf eine geringe atmosphärische Relevanz des heterogenen Abbaus von HONO.

Longfellow *et al.* (1998) sind die ersten, die die Rückreaktion von NOCl zu HONO berücksichtigen und unterstellen den früheren Experimentatoren eine nicht korrekte Bewertung der Reinheit. Die von anderen Gruppen bestimmten Aufnahmekoeffizienten

seien damit zu niedrig. Sie können bei 250 K keine Sensitivität auf α bestimmen. Bei $T = 205$ K ist das Aufnahmeverhalten linear zu $p(\text{HCl})$, bei 250 K nimmt ein Oberflächenanteil zu, der zu positiven Abweichungen vom linearen Verhalten bzgl. $\sqrt{p_{\text{HCl}}}$ führt. Es wird ein bzgl. des Partialdrucks linearer Oberflächenreaktionsterm eingeführt. Sie erhalten die folgenden Parameter:

T [K]	x [%]	k^{II} [$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$]	k_s [$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$]	D_l [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]	K_{H} [M atm^{-1}]		γ_{atm}
					für HONO	für HCl	
195	50	$1,5 \cdot 10^3$	1,1	$9,2 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
205	60	$5,0 \cdot 10^4$	0	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^5$	$4,8 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
215	70	$3,5 \cdot 10^5$	0	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^8$	230	$1,5 \cdot 10^{-5}$

Nach Zhang *et al.* (1996) ist in 61 % H_2SO_4 die Aufnahme reversibel, in 74 % irreversibel (über eine Stunde lang keine Sättigung beobachtet) und stärker. Dies wird auf unterschiedliche Mechanismen zurückgeführt. Die Konzentration wird durch Beibehaltung des Wasserdampfdrucks durch Änderung der Temperatur erreicht. Im Bereich von 213...226 K gilt $\gamma = -0,9123 + 0,00435T$. γ liegt bei verdünnten Lösungen niedriger als auf reinem Wasser. Dies wird durch Evaporation in die Gasphase erklärt. Dadurch wird HONO wieder in die Gasphase entlassen. $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$ ist in Schwefelsäure sehr gut löslich und kristallisiert bei Übersättigung aus, so dass HONO dem Kreislauf entzogen ist, in Wasser hingegen ist es instabil. Die Löslichkeit von $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$ wird unter stratosphärischen Bedingungen bei einigen Gewichts-% angesiedelt. Aus dem Reaktionsterm der Widerstandsgleichung erhalten sie mit $D_l = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ (220 K, 70 %) und $K_{\text{H}} = 100 \text{ M atm}^{-1}$ die Geschwindigkeitskonstante $k = 3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, resultierend in einer diffuso-reaktiven Länge von $\sim 6 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}$, so dass die Untersuchungen direkt auf kleine Partikel übertragen werden dürfen.

Kleffmann *et al.* (1999) stellen eine Parametrisierung der Löslichkeit in Abhängigkeit der HClO_4 -Konzentration auf. Diese ist jedoch atmosphärisch nicht relevant, so dass für azide Substrate auf die Werte von Becker *et al.* (1996) zurückgegriffen wird, die temperatur- und konzentrationsabhängig den effektiven Henry-Koeffizienten in Schwefelsäure beschreiben:

$$K_{H_{\text{eff}}} = A(T) \cdot \exp[B(T) \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}] + D(T) \cdot \exp[E(T) \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}] \text{ mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}$$

mit $A(T) = 3,910 \cdot 10^{-6} \exp(4873/T) \text{ [mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}]$

$$B(T) = 12,86/T - 0,09146 \text{ [w\%}^{-1}]$$

$$D(T) = 1,771 \cdot 10^{-24} \exp(7902/T) \text{ [mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}]$$

$$E(T) = -35,69/T + 0,6398 \text{ [w\%}^{-1}]$$

Es ergibt sich das folgende Bild (Abbildung 7-1):

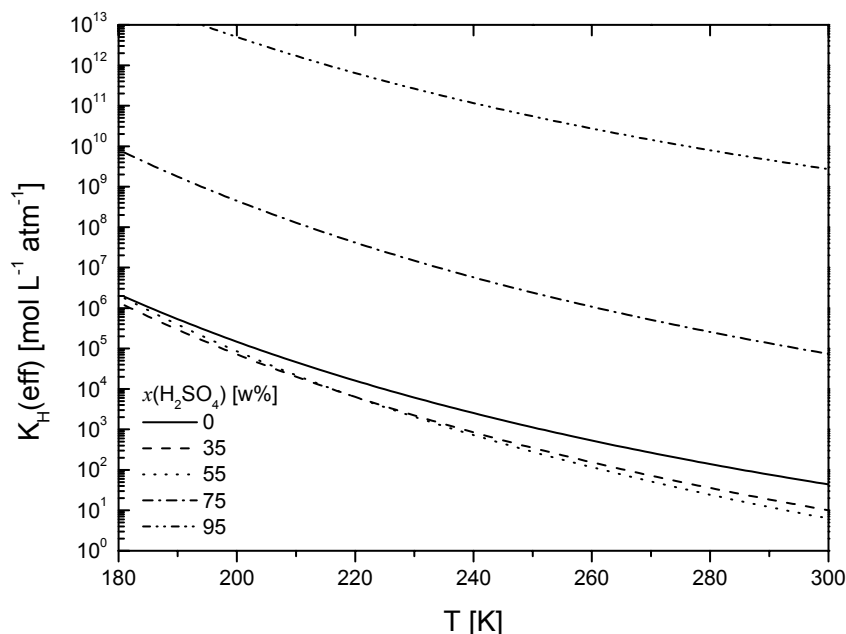
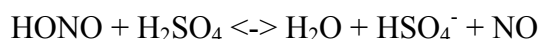


Abbildung 7-1: Effektive Henry-Koeffizienten von HONO in Schwefelsäure in Abhängigkeit vom Säuregehalt der Lösung. (Becker *et al.*, 1996)

Die vereinfachende Parametrisierung der T -Abhängigkeit ist nur bis 53 % H_2SO_4 zulässig, da darüber der Zerfall zu stark wird. Der Anstieg der Löslichkeit ab dieser Konzentration wird auf die erhöhte Reaktion mit Sulfat zurückgeführt, die durch das Gleichgewicht



beschrieben wird.

Bei Fenter und Rossi (1996) tritt bei der Aufnahme von HONO auf 60 % H_2SO_4 bei 220 K schon innerhalb der ersten 90 s ein Sättigungseffekt auf. Die Aufnahme nimmt bei steigender H_2SO_4 -Konzentration zu, wobei keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zu beobachten ist. Seisel und Rossi (1997) stellen eine starke Abhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit sowohl mit der Temperatur als auch mit der H_2SO_4 -Konzentration fest.

Longfellow *et al.* (1998) messen Löslichkeiten von HONO auf H_2SO_4 -Lösungen unterschiedlicher Konzentration und erhalten eine T -Abhängigkeit. Die diffuso-reaktive Länge muss unter $0,04 \mu\text{m}$ liegen.

Fenter und Rossi (1996) diskutieren den Unterschied zur Studie von Zhang *et al.* (1996) und führen diesen auf unterschiedliche Probenpräparation zurück: Möglicherweise sind, bedingt durch den „Phasenübergang“, eine Bildung von Schwefelsäure und gefrorenem Hydrat aufgetreten, was zu unterschiedlichem Aufnahmeverhalten führt. So lagen bei Fenter und Rossi viel höhere Konzentrationen auf Oberflächen mit einem 250 Mal geringeren Verhältnis zum Volumen vor.

Wechselwirkung von HONO mit Ruß

Nach Kleffmann bleibt die Aufnahme über lange Zeit konstant (Stundenmaßstab), ist jedoch von der Rußmasse abhängig. Als Produkt wird NO gebildet, abhängig von der relativen Feuchte. Dies führt zur Annahme einer Oberflächenkatalyse, da die Reaktion unabhängig von der HONO-Konzentration verläuft.

7.6 HNO_3

Die Mischungsverhältnisse von HNO_3 sind stark regional geprägt. So findet man im äquatorialen Pazifik nur 16 pptv (Torres und Thompson 1993), in der freien Troposphäre bis zu 100 pptv (Singh *et al.* 1994) und in der belasteten Atmosphäre bis zu 50 ppbv HNO_3 (Finlayson-Pitts und Pitts 1986).

Tabelle 7-6: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von HNO_3

	Substrat (a [μm])	T [K]	Wert	Referenz
γ	Eis	185	$> 0,02$	Zondlo <i>et al.</i> 1998
γ	Eis	190...206	$\geq 0,3$	Hanson 1992
γ_{ss}	Eis	197	$\geq 0,2$	Leu 1988a
γ_0	Eisfilm	200...223	$\geq 5 \cdot 10^{-3}$	Zondlo <i>et al.</i> 1997
γ_{ss}	Eisfilm	200...223	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	Zondlo <i>et al.</i> 1997
γ	Eis	200	0,3	Seisel <i>et al.</i> 1998
γ	Eis	208...248	$> 0,2$	Abbatt 1997
γ	H_2SO_4 (s)	190...206	$\geq 0,3$	Hanson 1992
γ	95 % H_2SO_4 (s)	223	$< 10^{-3}$	Reihs <i>et al.</i> 1990
γ	NAT	190...206	$\geq 0,3$	Hanson 1992
γ	NAT	197	$\geq 0,4$	Middlebrook <i>et al.</i> 1992
γ	Wasser	268	$0,193 \pm 0,02$	Van Doren <i>et al.</i> 1990
γ	Wasser	273	$0,158 \pm 0,02$	Van Doren <i>et al.</i> 1990
γ	Wasser	282	$0,167 \pm 0,03$	Van Doren <i>et al.</i> 1990
γ	Wasser	283	0,17	Van Doren <i>et al.</i> 1991
γ	Wasser	289	$0,102 \pm 0,02$	Van Doren <i>et al.</i> 1990
γ	Wasser	293	$(7,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	Van Doren <i>et al.</i> 1990
γ	Wasser	295	$\sim 0,01$	Kirchner <i>et al.</i> 1990
γ_{exp}	Wasser	297	$(5,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-2}$	Ponche <i>et al.</i> 1993
γ_{kor}	Wasser	297	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	Ponche <i>et al.</i> 1993
γ	Wasser	298	$(3,1 \dots 11,8) \cdot 10^{-3}$	Schütze und Herrmann 2002
γ	4...5 M NaCl, (0,5...2,5)	298	$> 0,2$	Abbatt und Waschewsky 1998
γ	wässrige Na_2CO_3 /Glycerin	293	$1,5 \cdot 10^{-2}$	Msibi <i>et al.</i> 1993
γ	5...50 % H_2SO_4 (l)	188	$0,25 \pm 0,05$	Reihs <i>et al.</i> 1990
γ	58 % H_2SO_4 (l)	188	0,12	Reihs <i>et al.</i> 1990
γ	74 % H_2SO_4 (l)	188	$3 \cdot 10^{-3}$	Reihs <i>et al.</i> 1990
γ	15...50 % H_2SO_4 (l)	223	0,07	Reihs <i>et al.</i> 1990

γ	74 % H ₂ SO ₄ (l)	223	$6 \cdot 10^{-3}$	Reihs <i>et al.</i> 1990
γ	90 % H ₂ SO ₄ (l)	~ 200	0,01	Iraci und Tolbert 1997
γ	90 % H ₂ SO ₄ (l)+ HCHO	~ 200	> 0,01	Iraci und Tolbert 1997
γ	75 % H ₂ SO ₄ (l)	230	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988a
γ	96,5 % H ₂ SO ₄ (l)	295	$4 \cdot 10^{-3}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988a
γ	73 % H ₂ SO ₄ (l)	283	0,11	Van Doren <i>et al.</i> 1991
γ	NaCl (fest)	223	> 0,08	Leu <i>et al.</i> 1995
γ	NaCl (fest)	296	0,013±0,004	Leu <i>et al.</i> 1995
γ_{ss}	NaCl	297±2	$(0,3 \dots 20) \cdot 10^{-4}$	Davies und Cox 1998
γ	NaCl	298	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-2}$	Fenter <i>et al.</i> 1996
γ	NaCl (100) (trocken!)	298	$(4 \pm 2) \cdot 10^{-4}$	Laux <i>et al.</i> 1994
γ	NaCl-Puder	298	0,01...0,02	Beichert, Finlayson-Pitts 1996
γ	NaCl	298	0,04±0,01	Koch <i>et al.</i> 1999
γ	NaCl	355	$(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	Fenter <i>et al.</i> 1994
γ	KBr	298	$4,3 \cdot 10^{-3}$	Fenter <i>et al.</i> 1996
γ	KBr	298	0,02±0,01	Koch <i>et al.</i> 1999
γ	NaCl, NaBr, KCl, KBr	298	$(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	Fenter <i>et al.</i> 1994
γ_g	NaBr	296	$(2,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	Leu <i>et al.</i> 1997
γ_t	NaBr	296	$(2,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	Leu <i>et al.</i> 1997
γ_0	Synth. Seesalz, MgCl ₂ ·6H ₂ O	298	0,07...0,75	De Haan, Finlayson-Pitts 1997
γ_{ss}	Synth. Seesalz, MgCl ₂ ·6H ₂ O	298	0,03...0,25	De Haan, Finlayson-Pitts 1997
γ	NaNO ₃	298	$(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	Fenter <i>et al.</i> 1994
γ	Al ₂ O ₃	293	$7,7 \cdot 10^{-3}$	Börensens 2000
γ	Staub	293	$(3,5 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	Börensens 2000
γ	Sahara-Staub	298	$(2,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$	Seisel (priv. Mitt.)
γ	CaCO ₃	295	$\geq 2,5 \cdot 10^{-4}$	Goodman <i>et al.</i> 2000
γ_0	FW2-Ruß, (0,007)	220	0,13±0,01	Choi und Leu 1998
γ_0	Kerosin-Ruß	220	0,093±0,002	Choi und Leu 1998
γ_0	FW2-Ruß, (0,007)	295	0,067±0,005	Choi und Leu 1998
γ_0	Kerosin-Ruß	295	0,06±0,005	Choi und Leu 1998
γ_0	Hexan-Ruß	295	0,023±0,04	Choi und Leu 1998
γ_{ini}	Ruß		$1,4 \cdot 10^{-4}$	Seisel (priv. Mitt.)

Wechselwirkung von HNO₃ mit wässrigen Lösungen/Eis

Ponche *et al.* (1993) schließen aus der hohen Löslichkeit von HNO₃, dass die Aufnahme unabhängig vom pH-Wert ist, der durch die Aufnahme extrem herabgesetzt wird. Ebenfalls ist die Aufnahme unabhängig von der Startkonzentration oder der Kontaktzeit. Es trat keine Sättigung auf. Die charakteristische Zeit (nach Schwartz 1986) der Reaktion bzw. Ionisation ist deutlich kürzer als die der anderen Prozesse, so dass auch hier keine Begrenzung vorliegen sollte. Die Kontaktzeit ist größer als die Durchmischungszeit in der Gasphase. Sie deuten demnach ihren Wert nach Gasphasenkorrektur als Haftkoeffizienten α .

Abbatt (1997) erhält absolute Zahlen für die Aufnahme von HNO₃ auf Eis. Mit zunehmender Temperatur (208...248 K) wird weniger ($3 \dots 1 \cdot 10^{14}$ Moleküle cm⁻² geometrische Oberfläche) HNO₃ aufgenommen. Dieser Prozess ist nicht zeitabhängig, sondern führt zu einem Grenzwert. Von den aufgenommenen Molekülen werden lediglich 20...25 % wieder desorbiert, so dass die Aufnahme chemischer Natur ist. Nachdem die Zufuhr für einige Minuten unterbrochen wurde, wird bei weiterer Exposition wiederum HNO₃ aufgenommen, wenn auch nur die Hälfte der vorherigen Menge. Dies spricht für die Reorganisation der Oberfläche. Prinzipiell gibt es zwei Aufnahmeprozesse, einen schnellen und einen langsamen. Es wird festgehalten, dass Oberflächen, die durch Ausfrieren von Flüssigkeiten gewonnen werden, mindestens eben so glatt sind wie solche aus kondensiertem Dampf.

Zondlo *et al.* (1998) messen zwar die HNO₃-Aufnahme auf Eis, stellen jedoch eine hierdurch hervorgerufene Veränderung der Oberfläche zum meistens unterkühlten NAT-Film fest, der bei Entzug von Wasserdampf auch als NAT oder NAD auskristallisierte.

Zondlo *et al.* (1997) untersuchen die Aufnahme auf Eisfilm und stellen je nach HNO₃-Partialdruck (ober- oder unterhalb der unterkühlten HNO₃/H₂O-Isotherme) entweder Sättigung (unterhalb $2,7 \cdot 10^{-5}$ mbar) oder unbegrenzte Aufnahme fest. Hierbei bildet sich eine unterkühlte Lösung.

Seisel *et al.* (1998) stellen bei 200 K keine Evaporation fest, jedoch bei 220 K.

Van Doren *et al.* (1990) korrigierten ihre gemessenen Werte um Gasphasendiffusion und Maxwell-Boltzmann-Abweichungsfaktor -1/2. Sie deuten γ als α , da verschiedene von ihnen gemessene Substanzen das gleiche Aufnahmeverhalten zeigen. Sie schließen jedoch in der kurzen Kontaktzeit ihres Tropfenstrahls bei so gut löslichen Substanzen eine Sättigung aus. Die Diffusionskoeffizienten wurden automatisch mit CHEMKIN berechnet, wobei der Wert gleich dem von SO₂ gesetzt wurde.

Schütze und Herrmann (2002) erhalten aus mit Druck abnehmenden Aufnahmekoeffizienten einen Grenzwert für den Niederdruckbereich, den sie als $\alpha > 3 \cdot 10^{-2}$ interpretieren. Wegen der durch Dissoziation hohen Löslichkeit liegt keine Reaktionskontrolle vor.

Abbatt und Waschewsky (1998) führen den hohen Aufnahmekoeffizienten von HNO₃ auf wässrigen Lösungen auf die hohe Löslichkeit von HNO₃ und nicht, wie z.B. bei HOBr, auf Reaktionen in der kondensierten Phase zurück. Die Versuche wurden bei niedrigen HNO₃-Konzentrationen und bei hohen Aerosoloberflächenkonzentrationen durchgeführt, so dass keine Sättigung auftreten konnte. In der Atmosphäre wird der Gasphasentransport als limitierend angesehen, da der eigentliche Phasenübergang zu schnell und effizient erfolgt. Es wird ein Vergleich zu anderen Studien mit trockenen NaCl-Partikeln gezogen, die oftmals niedrigere Werte für γ erhalten. Die Studie hier wird jedoch als realistischer für die Atmosphäre angesehen, da im Experiment mit einer relativen Feuchte von 75 % die

Teilchen flüssig vorliegen, wie das in der marinen Grenzschicht auch der Fall ist. Im Unterschied zu anderen Studien wurden in dieser Studie große Oberflächen zur Verfügung gestellt, so dass von den experimentellen Bedingungen her keine Sättigung möglich war.

Hanson (1992) untersuchte die Aufnahme von HNO_3 auf verschiedenen gefrorenen Oberflächen und stellte jeweils nur eine untere Grenze für den Aufnahmekoeffizienten fest. Der Anteil an HNO_3 auf der Oberfläche entsprach nicht ganz der Zusammensetzung von NAT, welches sich allmählich durch die Aufnahme von HNO_3 auf Eis bildete. Es wurden jedoch Übersättigungsfaktoren von 3...10 notwendig, bevor NAT auskristallisierte, weswegen auf ein metastabiles Hydrat (NAD) geschlossen wurde.

Wechselwirkung von HNO_3 mit Schwefelsäureoberflächen

Gemäß Tolbert *et al.* (1988a) findet bei $T = 230 \text{ K}$ keine Desorption von HNO_3 statt.

Reihs *et al.* (1990) geben für $T = 188\text{...}240 \text{ K}$ und $x = 15\text{...}50 \text{ \%}$ H_2SO_4 einen Haftkoeffizienten $\alpha = 1$ an. Es werden die effektive Henry-Konstanten für verschiedene Temperaturen und H_2SO_4 -Anteile parametrisiert. Die Aufnahme ist für Lösungen geringerer Konzentration zeitunabhängig, für die stark konzentrierten jedoch schnell abnehmend. Dies wird auf das verschobene Dissoziationsgleichgewicht zurückgeführt. Mit den erhöhten Aerosolkonzentrationen nach Ausbruch des El Chichón ($\text{LWC} = 10^{-12}$) ist das Gleichgewicht nach 0,3 s erreicht. Die Parametrisierung erfolgt nach $K_{\text{H}}^* = A \cdot \exp(B/T)$, wobei $K_{\text{H}}^* = K_{\text{H}}^* [1 + K_{\text{S}}/c(\text{H}^+)]$ sowie $\ln K_{\text{H}} = \frac{-\Delta H_{\text{sol}}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{sol}}}{R}$.

% H_2SO_4	ΔH_{sol} , kJ mol^{-1}	ΔS_{sol} , $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	A, $\text{mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$	B, K
87	$-27,6 \pm 5,0$	-71 ± 21	$3,56 \cdot 10^{-3}$	$3,32 \cdot 10^3$
74	$-29,7 \pm 3,3$	-63 ± 17	$8,54 \cdot 10^{-3}$	$3,55 \cdot 10^3$
66	$-26,8 \pm 3,3$	-34 ± 17	$2,02 \cdot 10^{-1}$	$3,19 \cdot 10^3$
58	$-59,4 \pm 31,4$	-155 ± 134	$7,47 \cdot 10^{-8}$	$7,16 \cdot 10^3$
87	-47	-88	Williams <i>et al.</i> 1994	
74	-42	-88		
66	-40	-88		
58	-35	-88		

Van Doren *et al.* (1991) halten die steady-state-Annahme für gerechtfertigt, da die Eindringtiefe $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ beträgt und sie Tropfen mit $d = 200 \text{ }\mu\text{m}$ untersuchten. Mit der unter den Versuchsbedingungen erhaltenen Diffusionskonstante $D_l = 9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ wird $K_{\text{H}} = (4 \pm 2) \cdot 10^3 \text{ M atm}^{-1}$ ermittelt sowie $\alpha = 0,17$.

Fairbrother und Somorjai (2000) untersuchten die Anlagerung von HNO_3 auf Filmen von 98 % Schwefelsäure und stellten fest, dass sich die Zusammensetzung der Oberfläche deutlich von der im Bulk unterscheiden kann. Hierfür ziehen sie die Oberflächenspannung als Erklärung heran. Quantitative Ergebnisse werden nicht gegeben.

Iraci und Tolbert (1997) stellen eine um mindestens einen Faktor 2 erhöhte Aufnahme von HNO_3 auf Schwefelsäure fest, sofern Formaldehyd in der Lösung vorliegt.

Auf Schwefelsäure kann die Solvationskonstante als variierender Parameter angesetzt werden, da zum einen die Viskosität und zum anderen die Reaktivität stark vom Gehalt der Schwefelsäure abhängen. Morris *et al.* (2000) stellten in ihren Molekularstrahluntersuchungen fest, dass der Protonenaustausch von HNO_3 in deuterierter Schwefelsäure schnell verläuft. Somit ist die hohe Geschwindigkeitskonstante, die in dieser Arbeit verwendet wird, experimentell verifiziert. Die Prozesskonstante ist vom Schwefelsäuregehalt der Lösung abhängig. Es wurden Werte für κ_{sol} erhalten mit $\kappa_{\text{sol}} = 88,5 \cdot \exp(-5,75x_{\text{H}_2\text{O}_4})$.

Die Löslichkeit wird ebenfalls anhand der Abhängigkeit von der Konzentration der Schwefelsäure bestimmt. Hierbei wird basierend auf der gemessenen Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit von Williams *et al.* (1994) die Aktivierungstemperatur für den Lösungsprozess parametrisiert. Im Mittelwert beträgt $\Delta H_{\text{H}}/R = 4930$ K, die Lösungs-entropie $\Delta S_{\text{H}} = -88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ist unabhängig vom Säuregehalt. Die in dieser Arbeit verwendete Parametrisierung des Henry-Koeffizienten erfolgt nach

$$K_{\text{H}} = A \cdot \exp\left(T_{\text{akt}} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{295\text{K}}\right)\right), \text{ wobei } A \text{ die Henry-Konstante für } 295 \text{ K bei einer}$$

bestimmten Konzentration darstellt. Unter Einsetzung von T_{akt} und von Messwerten bei $T = 250$ K als repräsentative mittlere Temperatur des Gültigkeitsbereichs erhält man somit den Vorfaktor A_{295} . Dieser Vorfaktor ist von Temperatur und Gehalt abhängig und kann durch einen Faktor A_0 ersetzt werden, der konzentrationsunabhängig ist und für den gilt

$$A_{295} = A_0 \cdot \exp(a \cdot x_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \Leftrightarrow a = \frac{\ln\left(\frac{A_{295}(x_m)}{A_{295}(x_n)}\right)}{m - n}$$

mit beliebigen $x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = m$ oder n .

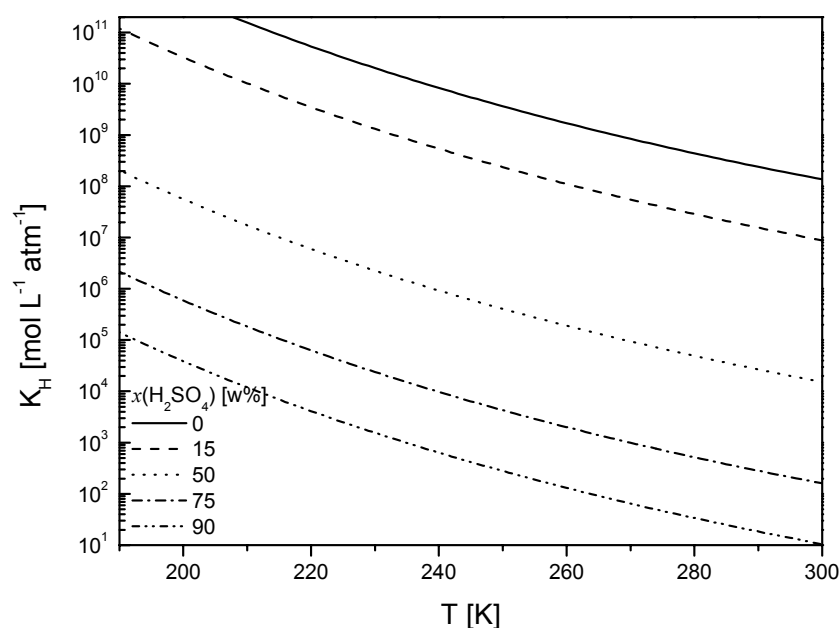


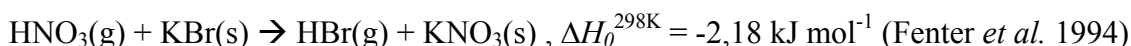
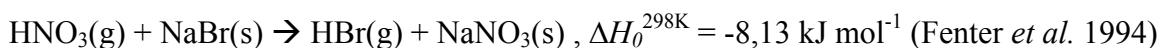
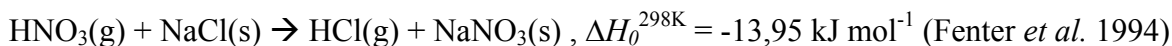
Abbildung 7-2: Errechnete Henry-Koeffizienten auf Schwefelsäure. Parametrisierung gemäß Text.

Durch Umformung erhält man $a = -18,2$ und damit $A_0 = 1,8 \cdot 10^8 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. Somit berechnet man zunächst A_{295} als Funktion des Gehalts und anschließend die Henry-

Konstante K_H als $K_H = A_{295} \cdot \exp\left(4930\text{K} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{295\text{K}}\right)\right)$. Damit ergibt sich für die Henry-Konstante Abbildung 7-2.

Wechselwirkung von HNO_3 mit Seesalzpartikeln

Die folgenden Reaktionen sind auf Seesalzpartikeln denkbar und in ihrer Thermodynamik bekannt:



Nach Laux *et al.* (1996) sättigt die Aufnahme von HNO_3 die NaCl -Oberfläche, um eine metastabile Nitrat-Schicht von 1...2 Monolagen zu bilden. Durch HNO_3 erhält die Oberfläche zusätzliche Defektstellen, so dass H_2O bereitwilliger aufgenommen werden kann.

Fenter *et al.* (1994) stellen unabhängig von Salzart, Temperatur und Größe der Oberfläche die gleiche Aufnahme fest. Sie berücksichtigen in der Auswertung die Desorption von der Wand, aber keine innere Oberfläche. Eine Zersetzung an der Wand wird nicht beobachtet. Die Aufnahme wird durch Zugabe von H_2O nicht beeinflusst. HNO_3 kann HCl auf der Oberfläche ersetzen und seine reaktiven Plätze einnehmen. Das Reaktionsprodukt HCl akkumuliert somit zunächst auf der Oberfläche und wird erst dann in die Gasphase freigesetzt. Es wird eine Desorptionsrate von $0,7 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Eine Korrektur um die Porendiffusion nach dem Modell von Keyser *et al.* (1993) erfolgte jedoch in der Veröffentlichung von Fenter *et al.* (1996), um festzustellen, dass Form und Menge des Salzes und damit die Größe der Oberfläche keinen Einfluss auf den Aufnahmekoeffizienten hat. Sie bezeichnen HNO_3 als „sticky“ Molekül.

Leu *et al.* (1995) beobachten auch nach über 3 Stunden bei der Aufnahme von $> 1,1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ Oberfläche (1 Monolage entspricht $6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ Oberfläche) keine Sättigung und schlagen als mögliche Erklärungen die Bildung von Mikrokristallen aus NaNO_3 , die frische NaCl -Zentren regenerieren, vor oder die Diffusion in das Volumen hinein. Bei $T = 223 \text{ K}$ tritt eine Deaktivierung nach 10 Minuten auf. Hier ist die physikalische Adsorption stärker als die heterogene Reaktion. Darüber hinaus wurde Konzentrationsabhängigkeit beobachtet: Bei $c(\text{HNO}_3) = 1...3 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$ erhielten sie $\gamma(296 \text{ K}) \sim 4 \cdot 10^{-4}$, bei niedrigeren Drücken höhere Werte als in der Tabelle. Sie nehmen, im Gegensatz zum angegebenen (1σ) -Wert, als systematischen Fehler einen Faktor 2 an. Auf NaCl -Einkristallen erhalten sie einen Wert $\gamma = (2,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$, was sie als Untergrenze für die Aufnahme von HNO_3 auf NaCl interpretieren. Auf Einkristallen ist die Desorption nicht zu vernachlässigen.

In der Untersuchung von Davies und Cox (1998) wird eine Aufnahme beobachtet, die mit der Zeit abnimmt bis zu einem Gleichgewichtswert nach ~ 15 Minuten. HCl ist das einzige Produkt in der Gasphase. Der HNO_3 -Abbau erfolgt nach einer Kinetik erster Ordnung, wobei γ aufgrund reversibler Prozesse, wie auch bei Messungen von HCl auf NaCl gezeigt, proportional zu $c(\text{HNO}_3)^{-0,5}$ ist. Nach einer Belegung von etwa 10^{15} cm^{-2} (entsprechend ~ 1 Monolage HNO_3) wird die Aufnahme verlangsamt. Die Porenkorrektur von Leu *et al.* (1995) wird in Frage gestellt, auch wenn die Werte – extrapoliert auf den Konzentrations-

bereich von Leu – in guter Konsistenz zu sein scheinen. Die höheren Ergebnisse der anderen Arbeiten werden als physikalische Aufnahme gedeutet, die reversibel sein kann. In dieser Studie sind nur die steady-state-Werte angegeben. Der erhöhte Aufnahmekoeffizient bei Zunahme von Wasserdampf wird als Erhöhung der Fehlstellenzahl gedeutet und die Beteiligung von Ionen postuliert. HCl desorbiert nach fortschreitender Aufnahme schnell von der Oberfläche, da es weder auf NaCl noch auf NaNO₃ gut haftet oder löslich ist. Davies und Cox stellen ein Modell auf, welches sich auf die Oberflächenreaktivität bezieht. Hierbei ist die Bildung von HCl abhängig von der Anzahl der Fehlstellen pro Fläche, einer Oberflächenreaktionsgeschwindigkeitskonstanten, dem Anteil an Oberflächenplätzen, die mit H₃O⁺ bedeckt sind sowie dem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Im stationären Gleichgewicht bleibt die Anzahl an Fehlstellen konstant. Für den

Anteil an Fehlstellen erhalten sie $\theta_N = \frac{(K_e c(\text{HNO}_3))^{0,5}}{1 + (K_e c(\text{HNO}_3))^{0,5}}$, wobei K_e die Gleichgewichts-

konstante für die reversible dissoziative Chemisorption von HNO₃ auf der Oberfläche darstellt. Sie formulieren $\frac{1}{\gamma} = \frac{\bar{v}}{4k_r N_s K_e^{0,5}} \cdot c(\text{HNO}_3)^{0,5}$ und so das Produkt der oberflächen-

bezogenen Werte. Nach weiteren Überlegungen erhalten sie γ_m bezogen auf eine Monolage Wasserbedeckung von $(3,14 \pm 0,34) \cdot 10^{-3}$. Der bei $T = 297$ K hierzu gehörige Wasserdampfdruck ist 9,9 mbar. So folgt für $k_r \cdot K_e^{0,5} = (3,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1,5} \text{ Molekül}^{-0,5} \text{ s}^{-1}$. Sie berechnen für die marine Grenzschicht (0,1...1 ppb HNO₃, 288 K, 75 % RF) $\gamma \sim 0,2...0,6$.

De Haan und Finlayson-Pitts (1997) weisen HCl als einziges Produkt der Aufnahme von HNO₃ auf NaCl in einer Ausbeute von 100 % nach. Die Aufnahme sinkt mit zunehmender Kontaktzeit von einem Startwert γ_0 im Laufe von etwa 1000 s zu einem Gleichgewichtswert γ_{ss} auf etwa ein Drittel, je nach Probenvorbereitung und unabhängig von den absoluten Werten. Sie schließen aus Versuchen auch mit deuterierten Wassermolekülen auf die Reaktion von HNO₃ mit oberflächenadsorbiertem Wasser, welches sich auch durch Ausheizen nicht vom Salz trennen lässt, wobei, sobald der pH-Wert der Oberfläche niedrig genug ist, HCl desorbiert, was im Reaktor schnell geschehen kann. HNO₃ wird von Seesalz stärker als von NaCl aufgenommen, da dort der Wasseranteil an der Oberfläche größer ist. Zum Beweis der Reaktivitätserhöhung durch Oberflächenwasser wurden auch Versuche mit ungemahlenem MgCl₂·6H₂O durchgeführt. Hieraus wurde geschlossen, dass solche Hydrate zu einem großen Anteil zur Reaktivität von Seesalz beitragen. Die Wassermoleküle an der Oberfläche scheinen mit der Umgebung wieder zurück ins Gleichgewicht gebracht zu werden, wenn die Probe nach dem Ausheizen wieder herunter gekühlt wird. Die Ergebnisse sind unabhängig von der Salzschichtdicke, was darauf schließen lässt, dass Porendiffusion keinen Einfluss hat. Als atmosphärenrelevanten Wert geben sie basierend auf den Werten im stationären Gleichgewicht $\gamma \sim 0,2$ an.

Nach Leu *et al.* (1997) beträgt die Ausbeute an HBr ~ 34 %, der Aufnahmeprozess besteht also aus physikalischer und chemischer Wechselwirkung. Die Korrektur um die geometrische Oberfläche verringert den Wert um eine Größenordnung. Dies wird auch zur Begründung zur Differenz zu Fenter *et al.* (1996) angeführt, die nur mit γ_g übereinstimmen. Des Weiteren werden die unterschiedlichen Druckbereiche angeführt, die bei Fenter *et al.* um drei Größenordnungen höher liegen. Sie erhalten durch Untersuchung auch der Rückreaktion und dem Verhältnis der beiden eine Änderung in der Entropie von $\Delta S^0(298 \text{ K}) = -38,4$

J mol K^{-1} , was in guter Übereinstimmung mit den thermodynamischen Daten (Lide und Frederikse 1994) steht, aus denen sich $\Delta S^0(298 \text{ K}) = -38,0 \text{ J mol K}^{-1}$ ergibt.

Beichert und Finlayson-Pitts (1996) erhalten Aufnahmekoeffizienten, die unabhängig von Temperatur, Größe und Beschaffenheit der Probe sind.

Wechselwirkung von HNO_3 mit Mineral-Partikeln

Die Studie von Goodman *et al.* (2000) weist Fehler in der Auswertung auf (Grassian, pers. Mitteilung 2001) und ist nur als vage Untergrenze zu sehen. Qualitativ ist jedoch festzuhalten, dass die Reaktivität von HNO_3 auf CaCO_3 mit zunehmender Feuchte ansteigt.

Wechselwirkung von HNO_3 mit Rußpartikeln

Kirchner *et al.* (2000) beobachten eine Reaktionsordnung von etwa 0,5 und zwei unterschiedliche Arten der Wechselwirkung, eine schnelle (γ_{ini}) und eine langsame (γ_{r}). Der Aufnahmekoeffizient steigt mit sinkender Konzentration.

Nach Rogaski *et al.* (1997) beträgt die Ausbeute an NO und NO_2 zusammen etwa 2/3.

Choi und Leu (1998) nennen die Reaktionsbedingungen von Rogaski *et al.* unrealistisch für atmosphärische Belange. Sie beobachten eine Abnahme des Aufnahmekoeffizienten für die Untersuchungen bei 295 K, bei den tiefen Temperaturen wird keine Sättigung erreicht. Auf FW2 verliert der Aufnahmekoeffizient innerhalb einer halben Stunde jede Nachweisbarkeit. Die Aufnahme ist unreaktiv, jedoch haftet HNO_3 gut auf der Oberfläche, so dass keine Porendiffusionskorrektur durchgeführt werden muss. Sie unterscheiden anhand der Oberfläche zwischen FW2-Ruß, der in der richtigen Größenordnung zu liegen scheint, und Kerosin, welches deutlich niedriger liegen kann. Auf Hexan-Ruß wird eine Langmuir-Adsorptionskonstante gemessen, die im Bereich von $10^{-3} \dots 10^{-4}$ deutlich über der von NO_2 , Ethylen und N_2 bei 293 K liegt. Die Oberfläche von Hexan ist deutlich geringer als bei den anderen Substraten, so dass die Aussage über die Aufnahme nicht direkt verglichen werden kann. Sie erhalten für Hexan-Ruß eine Langmuir-Konstante $K_L = 5,4 \cdot 10^4 \text{ Torr}^{-1}$ beim (errechneten) Volumen einer monomolekularen Schicht HNO_3 von $0,37 \text{ cm}^3$.

7.7 NOCl

Die Aufnahme von Nitrosylchlorid, NOCl, wurde auf verschiedenen Oberflächen untersucht.

Tabelle 7-7: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von NOCl

Substrat	$T \text{ [K]}$	Wert	Referenz
Wasser	273	$0,009 \pm 0,003$	Scheer <i>et al.</i> 1997
Wasser	293	$0,009 \pm 0,002$	Scheer <i>et al.</i> 1997
50% H_2SO_4	250	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	Longfellow <i>et al.</i> 1998
60% H_2SO_4	250	$(2,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$	Longfellow <i>et al.</i> 1998
50% H_2SO_4	294	$5 \cdot 10^{-3}$	Longfellow <i>et al.</i> 1998

Scheer *et al.* (1997) konnten keine signifikante Temperaturabhängigkeit der Aufnahme von NOCl auf wässrigen Lösungen feststellen, obwohl die Werte leicht abnehmen. Eine

Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen konnte nur für OH⁻-Ionen erkannt werden. Für den Henry-Koeffizienten wurde $K_H > 0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ bestimmt. Der heterogene Prozess kann jedoch nur im Winter und in der Nacht einen Einfluss auf das atmosphärische NOCl-Konzentrationsprofil ausüben, da ansonsten die Photolyse überwiegt. Als einziges Produkt in der Gasphase wird HONO gebildet. Chlorid verbleibt in Lösung. Für den Haftkoeffizienten geben sie einen Wert $\alpha > 0,03$ an.

Die Reaktion $\text{NOCl(g)} + \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaCl} + 2 \text{NO}_2$ ist mit $\Delta H^{298} = 64,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ zwar endotherm, kann jedoch durch Austreiben des NO₂ mit dem Trägergas auf die Produktseite gebracht werden (Vogt und Finlayson-Pitts 1994).

Nach Longfellow *et al.* (1998) ist die Aufnahme von NOCl auf Schwefelsäure unabhängig von der Tropfengröße und gilt auch für Bulkmessungen.

Fenter und Rossi (1996) stellten eine zunehmende Aufnahme von NOCl auf H₂SO₄ bei erhöhter H₂SO₄-Konzentration, die erst ab $x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 73 \text{ \%}$ messbar ist ($\gamma = 5,2 \cdot 10^{-4}$). Bei 95 % bei 280 K betrug $\gamma = (6 \pm 1) \cdot 10^{-2}$.

7.8 ClNO₂

Tabelle 7-8: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von ClNO₂

Substrat (<i>a</i> [μm])	<i>T</i> [K]	Wert	Referenz
Eis	185	$< 10^{-4}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988
Wasser, (40...80)	268	$< 10^{-5}$	George <i>et al.</i> 1995
Wasser	274	$(2,6 \pm 1,8) \cdot 10^{-6}$	Fickert <i>et al.</i> 1998
Wasser	277	$3,4 \cdot 10^{-6}$	Behnke <i>et al.</i> 1997
Wasser	277	$3,41 \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
Wasser	282	$4,27 \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
Wasser	287	$4,5 \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
Wasser	291	$(4,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
Wasser	291	$(4,87 \pm 0,13) \cdot 10^{-6}$	Behnke <i>et al.</i> 1997
0,1 M NaCl (0,01...3)	291	$(3,1 \pm 0,27) \cdot 10^{-6}$	Behnke <i>et al.</i> 1997
1 M NaCl (0,01...3)	291	$(1,27 \pm 0,18) \cdot 10^{-6}$	Behnke <i>et al.</i> 1997
4,6 M NaCl (0,01...3)	291	$2,7 \cdot 10^{-7}$	Behnke <i>et al.</i> 1997
$5 \cdot 10^{-4}$ M NaBr	275	$(1,25 \pm 0,25) \cdot 10^{-5}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
$1 \cdot 10^{-4}$ M NaBr	275	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-3}$ M NaBr	275	$(40^{+16}_{-3}) \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
$1 \cdot 10^{-4}$ M NaBr	288	$(15 \pm 13) \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-3}$ M NaBr	288	$(38^{+14}) \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
10^{-4} M NaBr (40...80)	275	$(7,1 \pm 1,9) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998

10^{-4} M NaBr (40...80)	288	$(8,6 \pm 1,7) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
10^{-3} M NaBr (40...80)	275	$(26 \pm 7,9) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
10^{-3} M NaBr (40...80)	288	$(18 \pm 5) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
10^{-2} M NaBr (40...80)	275...288	$(80 \pm 20) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
0,1 M NaBr (40...80)	275	$(400 \pm 7) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
0,1 M NaBr (40...80)	288	$(310 \pm 7) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
1 M NaBr (40...80)	275...288	$(880 \pm 150) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
10^{-4} M NaBr	274	$(11,2 \pm 2,9) \cdot 10^{-6}$	Fickert <i>et al.</i> 1998
10^{-2} M NaBr	274	$(108,6 \pm 4,6) \cdot 10^{-6}$	Fickert <i>et al.</i> 1998
10^{-4} M NaI (40...80)	275	$(31 \pm 11) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
10^{-4} M NaI (40...80)	288	$(34,6 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
10^{-3} M NaI (40...80)	275...288	$(9,8 \pm 3) \cdot 10^{-4}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
10^{-2} M NaI (40...80)	275	$(4,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
10^{-2} M NaI (40...80)	288	$(3,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
$(0,5...50) \cdot 10^{-3}$ M NaI (40...80)	268	$(5,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	George <i>et al.</i> 1995
0,001 M NaI (40...80)	280	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	George <i>et al.</i> 1995
0,01 M NaI (40...80)	280	$(6,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	George <i>et al.</i> 1995
$5 \cdot 10^{-4}$ M NaNO ₂	291	$(3,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
$1 \cdot 10^{-2}$ M NaNO ₂	291	$(8 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
$3 \cdot 10^{-2}$ M NaNO ₂	291	$(16,3 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
0,1 M NaNO ₂	291	$(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
0,2 M NaNO ₂	291	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
NaCl (fest)	298	$< 10^{-5}$	Caloz 1997
NaBr (fest)	298	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Caloz 1997
KBr	298	$2 \cdot 10^{-4}$	Koch und Rossi 1998

Fickert *et al.* (1998) ermitteln diverse Parameter aus der Konzentrationsabhängigkeit der Bromidionen: Aus Messungen des Diffusionskoeffizienten erhalten sie auch Rückschlüsse auf α , des Weiteren auf $K_H^2 D_I k_{Br}^I = (0,101 \pm 0,015) (\text{mol L}^{-1})^2 \text{ cm}^2 \text{ atm}^{-2} \text{ s}^{-2}$ sowie aus dem Achsenabschnitt auf $K_H^2 D_I k_{H_2O}^I = 6 \cdot 10^{-7} (\text{mol L}^{-1})^2 \text{ cm}^2 \text{ atm}^{-2} \text{ s}^{-2}$. Die Zuführung von 1 M Cl⁻-Lösung hat keinen Effekt. Als einziges gasförmiges Produkt weisen sie Br₂ nach. α wurde bestimmt durch Versuche, in denen Limitationen durch Solvation oder Reaktionen in der Flüssigphase ausgeschlossen wurden. γ nahm mit zunehmender Bromid-Konzentration zu. Unter Bedingungen der marinen Grenzschicht sind die Flüssigphaseneffekte limitierend. Es wurde des Weiteren $K_H k^I \sim 10 (\text{mol L}^{-1})^2 \text{ atm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt. α beträgt nach ihren Untersuchungen $(9 \pm 4) \cdot 10^{-3}$.

Koch und Rossi (1998) messen erstmalig Aufenthaltszeiten auf der Oberfläche, wobei sie zwischen reaktiven und unreaktiven sowie haftenden und nicht-haftenden Molekülen unterscheiden. Bei reagierenden Systemen tritt das Problem auf, dass durch Änderung der absoluten Teilchenzahlen, die das Detektionssystem erreichen, die Teilchen trotz Haftung auf der Oberfläche scheinbar schneller ankommen, was bei ClONO der Fall ist. Somit muss bei den durchgeführten Monte Carlo-Analysen jener Anteil berücksichtigt werden.

Gemäß Schweitzer *et al.* (1998) ist $\alpha \gg \gamma$, so dass zur Auswertung lediglich der Reaktionsterm verwendet wird. Die Aufnahme ist unabhängig von der Temperatur, aber stark konzentrationsabhängig, wobei Iodid am reaktivsten ist und Nitrit und molekulares Iod bildet. Ein negativer Achsenabschnitt beim Auftrag von γ^{-1} vs $c_{\text{NaX}}^{-1/2}$ deutet auf eine Reaktion an der Oberfläche hin, die auch von anderen Gruppen beobachtet wurde. Sie erhalten für Br^- und I^- die Werte $K_{\text{H}} \cdot \sqrt{k} = 93 \pm 19$ bzw. $4200 \pm 300 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} \text{ s}^{-1/2}$. Frenzel *et al.* (1998) messen hierfür jedoch mit Bromid Werte der Größenordnung $1 \dots 4 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} \text{ s}^{-1/2}$ und mit Nitrit als Gegenion $0,3 \dots 1,8 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} \text{ s}^{-1/2}$. Mit reinem Wasser beträgt der Wert $0,35 \pm 0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} \text{ s}^{-1/2}$.

7.9 ClONO₂

Bei der Aufnahme von ClONO₂ auf wässrigen Lösungen wird HNO₃ gebildet gemäß $\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{HNO}_3$.

Tabelle 7-9: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von ClONO₂

	Substrat (a [μm])	T [K]	Wert	Referenz
γ	Eis	75...110	$0,03 \pm 0,02$	Berland <i>et al.</i> 1997
α	Eis	75...110	0,03	Berland <i>et al.</i> 1997
γ	Eis	140	$5 \cdot 10^{-3}$	Berland <i>et al.</i> 1997
γ_0	Eis	160...200	$0,2 \pm 0,05$	Oppliger <i>et al.</i> 1997
γ_{ss}	Eis	160...200	$(31 \pm 5) \cdot 10^{-3}$	Oppliger <i>et al.</i> 1997
γ	Eis	185	$(3 \pm 2) \cdot 10^{-3}$	Zondlo <i>et al.</i> 1998
γ	Eis	185	$(9 \pm 2) \cdot 10^{-3}$	Tolbert <i>et al.</i> 1987
γ_{g}	Eis	188	$0,13 \dots 0,03$	Chu <i>et al.</i> 1993a
γ_{t}	Eis	188	$> 0,03$	Chu <i>et al.</i> 1993a
γ	Eis	200	$0,3^{+0,7}_{-0,1}$	Hanson, Ravishankara 1992a
γ	Eis	185	$> 0,02$	Barone <i>et al.</i> 1997
γ	Eis	195	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	Zhang <i>et al.</i> 1994
γ	Eis	196	$(5^{+5}_{-4}) \cdot 10^{-3}$	Leu <i>et al.</i> 1991
γ	Eis	200	0,06	Leu 1988
γ_0	HCl-dotiertes Eis	180	0,7	Oppliger <i>et al.</i> 1997
γ_{g}	Eis + HCl	188	$0,27 \pm 0,19$	Chu <i>et al.</i> 1993a

γ_t	Eis + HCl	188	0,10±0,08	Chu <i>et al.</i> 1993a
γ_0	HCl-dotiertes Eis	200	0,2	Oppliger <i>et al.</i> 1997
γ	Eis + HCl	202	> 0,2	Abbatt und Molina 1992a
γ	0,2 mol-% HCl in Eis	200	0,1	Leu 1988
γ	>2 mol-% HCl in Eis	200	0,27 ^{+0,73} _{-0,13}	Leu 1988
γ	HBr-dotiertes Eis	201	≥ 0,3	Hanson, Ravishankara 1992b
γ	HBr-dotiertes Eis	180...200	0,56±0,11	Allanic <i>et al.</i> 2000
γ	HI-dotiertes Eis	200	0,30±0,02	Allanic <i>et al.</i> 2000
γ	Eis + HF	201	≤ 0,01	Hanson, Ravishankara 1992b
γ	3:1 H ₂ O/HNO ₃ (l)	185	(3±2)·10 ⁻³	Zondlo <i>et al.</i> 1998
γ	NAT, RF 25 %	191	2·10 ⁻³	Hanson, Ravishankara 1993
γ	NAT, RF 50 %	194	5·10 ⁻⁴	Hanson, Ravishankara 1993
γ	NAT, RF 90 %	198	3·10 ⁻⁴	Hanson, Ravishankara 1993
γ	NAT	191	(2±0,8)·10 ⁻³	Hanson, Ravishankara 1992a
γ	NAT	211	8·10 ⁻³	Hanson, Ravishankara 1992a
γ_g	60 w% HNO ₃	196	0	Leu <i>et al.</i> 1991
γ	55,2 % HNO ₃	196	9,9·10 ⁻⁶	Leu <i>et al.</i> 1991
γ	NAT	196	1·10 ⁻³	Leu <i>et al.</i> 1991
γ	38 w% HNO ₃	196	1,1·10 ⁻³	Leu <i>et al.</i> 1991
γ	NAT (100 % RF)	195	(2±0,3)·10 ⁻³	Zhang <i>et al.</i> 1994
γ	NAT , H ₂ O-reich	202	(2±1)·10 ⁻³	Abbatt und Molina 1992a
γ	NAT , HNO ₃ -reich	202	(5±2,5)·10 ⁻⁵	Abbatt und Molina 1992a
γ	NAT/NAD (5 %RF)	185	(5±3)·10 ⁻⁴	Barone <i>et al.</i> 1997
γ	NAT/NAD (100 %RF)	185	(7±3,5)·10 ⁻³	Barone <i>et al.</i> 1997
γ	NAT	200	(6±2)·10 ⁻³	Hanson, Ravishankara 1991
γ	NAT +HCl	200	0,3 ^{+0,7} _{-0,1}	Hanson, Ravishankara 1991
γ	NAT + HCl	191...211	> 0,3	Hanson, Ravishankara 1992a
γ_g	NAT + HCl	196	0,27±0,04	Leu <i>et al.</i> 1991
γ	NAT + HCl	196	0,1±0,02	Leu <i>et al.</i> 1991
γ	NAT + HCl	202	0,002...> 0,2	Abbatt und Molina 1992a
γ	NAT + HCl (90 % RF)	191	0,23	Hanson, Ravishankara 1993
γ	NAT + HCl (30 % RF)	197	0,03	Hanson, Ravishankara 1993
γ	NAT + HCl (HNO ₃ -reich)	202	0,003...> 0,2	Abbatt und Molina 1992a

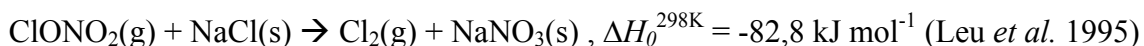
γ	NAT + HCl (H ₂ O-reich)	202	$\geq 0,2$	Abbatt und Molina 1992a
γ	NAT + HBr	201	$\geq 0,3$	Hanson, Ravishankara 1992b
γ	90 % H ₂ SO ₄ (s)	191,5	$2 \cdot 10^{-3}$	Hanson, Ravishankara 1993
γ	30 % H ₂ SO ₄ (s)	196	$2 \cdot 10^{-3}$	Hanson, Ravishankara 1993
γ	16% H ₂ SO ₄ (s)	200	$5 \cdot 10^{-4}$	Hanson, Ravishankara 1993
γ	7% H ₂ SO ₄ (s)	205	$1 \cdot 10^{-4}$	Hanson, Ravishankara 1993
γ	SAM (84 % H ₂ SO ₄ (s))	210	$\leq 2 \cdot 10^{-4}$	Zhang <i>et al.</i> 1995a
γ	SAT (100 % RF) (s)	195	$(16 \pm 4) \cdot 10^{-3}$	Zhang <i>et al.</i> 1994
γ	SAT (0,8 % RF) (s)	205	$(5 \pm 1,3) \cdot 10^{-4}$	Zhang <i>et al.</i> 1994
γ	SAT + HCl	192	0,13	Hanson, Ravishankara 1993
γ	SAT + HCl	205	$2,4 \cdot 10^{-4}$	Hanson, Ravishankara 1993
γ	SAT (RF = 100 %)+ HCl	190	$\geq 0,3$	Zhang <i>et al.</i> 1994
γ	SAT (RF = 100 %) + HCl	195	0,12	Zhang <i>et al.</i> 1994
γ	SAT (RF = 0,7 %) + HCl	195	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Zhang <i>et al.</i> 1994
γ	SAT + HCl	206	10^{-3}	Zhang <i>et al.</i> 1994
γ	40 % H ₂ SO ₄	218	$6,4 \cdot 10^{-2}$	Hanson, Ravishankara 1991a
γ	60 % H ₂ SO ₄	215	$3,1 \cdot 10^{-3}$	Hanson, Ravishankara 1991a
γ	60 % H ₂ SO ₄	263	$2 \cdot 10^{-3}$	Hanson, Ravishankara 1991a
γ	65 % H ₂ SO ₄	215	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Hanson, Ravishankara 1991a
γ	70 % H ₂ SO ₄	220	$3,9 \cdot 10^{-4}$	Hanson, Ravishankara 1991a
γ	75 % H ₂ SO ₄	230	$1,9 \cdot 10^{-4}$	Hanson, Ravishankara 1991a
γ	47% H ₂ SO ₄	202	$(38 \pm 12) \cdot 10^{-3}$	Hanson, Ravishankara 1994
γ	57,5% H ₂ SO ₄	202	$(6,1 \pm 2) \cdot 10^{-3}$	Hanson, Ravishankara 1994
γ	65% H ₂ SO ₄	202	$(9,3 \pm 3) \cdot 10^{-4}$	Hanson, Ravishankara 1994
γ	39 % H ₂ SO ₄	229	$(56 \pm 9) \cdot 10^{-3}$	Robinson <i>et al.</i> 1997
γ	39 % H ₂ SO ₄	259	$(26 \pm 4) \cdot 10^{-4}$	Robinson <i>et al.</i> 1997
γ	59 % H ₂ SO ₄	241	$(37 \pm 6) \cdot 10^{-4}$	Robinson <i>et al.</i> 1997
γ	65% H ₂ SO ₄	212	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Zhang <i>et al.</i> 1995a
γ	36,5 % H ₂ SO ₄ (~ 0,07)	203	0,113	Hanson 1998
γ	36,5 % H ₂ SO ₄ (~ 0,07)	230	0,086	Hanson 1998
γ	45 % H ₂ SO ₄ (~ 0,07)	203	0,053	Hanson 1998
γ	45 % H ₂ SO ₄ (~ 0,07)	230	0,038	Hanson 1998
γ	55 % H ₂ SO ₄ (~ 0,07)	203	0,011	Hanson 1998

γ	75 % H ₂ SO ₄ (~ 0,07)	200	$(2,5\pm 1)\cdot 10^{-5}$	Hanson 1998
γ	75 % H ₂ SO ₄ (~ 0,07)	230	$1,1\cdot 10^{-4}$	Hanson 1998
γ	75 % H ₂ SO ₄ (~ 0,07)	270	$1,6\cdot 10^{-4}$	Hanson 1998
γ	65 % H ₂ SO ₄	210	$(26\pm 13)\cdot 10^{-4}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988a
γ	75 % H ₂ SO ₄	230	$(3\pm 1,5)\cdot 10^{-4}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988a
γ	50 % H ₂ SO ₄	223	0,01	Williams <i>et al.</i> 1994
γ	65 % H ₂ SO ₄	223	$1,5\cdot 10^{-3}$	Williams <i>et al.</i> 1994
γ	75 % H ₂ SO ₄	223	$1,5\cdot 10^{-4}$	Williams <i>et al.</i> 1994
γ	60 % H ₂ SO ₄ (0,1...0,7)	250	$\leq 2\cdot 10^{-3}$	Hanson und Lovejoy 1995
γ	50 % H ₂ SO ₄	198	$(2\pm 0,6)\cdot 10^{-2}$	Zhang <i>et al.</i> 1994a
γ	60 % H ₂ SO ₄	205	$(25\pm 7)\cdot 10^{-4}$	Zhang <i>et al.</i> 1994a
γ	65 % H ₂ SO ₄	211	$(75\pm 25)\cdot 10^{-5}$	Zhang <i>et al.</i> 1994a
γ	70 % H ₂ SO ₄	218	$(3\pm 1)\cdot 10^{-4}$	Zhang <i>et al.</i> 1994a
γ	96 % H ₂ SO ₄	295	$(32\pm 8)\cdot 10^{-5}$	Rossi <i>et al.</i> 1987
γ	65 % H ₂ SO ₄ + $\sim 2\cdot 10^{-2}$ % HCl	210	$3,0\cdot 10^{-3}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988a
γ	40 % H ₂ SO ₄ (+HCl (g))	218	0,02	Hanson, Ravishankara 1991a
γ	60 % H ₂ SO ₄ (+HCl (g))	215	$2\cdot 10^{-4}$	Hanson, Ravishankara 1991a
γ	65 % H ₂ SO ₄ (+HCl (g))	215	$<1\cdot 10^{-4}$	Hanson, Ravishankara 1991a
γ	70 % H ₂ SO ₄ (+HCl (g))	220	$<2\cdot 10^{-5}$	Hanson, Ravishankara 1991a
γ	75 % H ₂ SO ₄ (+HCl (g))	230	$<2\cdot 10^{-5}$	Hanson, Ravishankara 1991a
γ	49 % H ₂ SO ₄ + 10^{-5} M HCl	203	0,03	Hanson 1998
γ	49 % H ₂ SO ₄ + 10^{-3} M HCl	203	0,13	Hanson 1998
γ	49% H ₂ SO ₄ + 0,01 M HCl, (0,08)	240	0,4	Hanson 1998
γ	54 % H ₂ SO ₄ + $2\cdot 10^{-7}$ mbar HCl	200	0,02	Zhang <i>et al.</i> 1994a
γ	54 % H ₂ SO ₄ + $2\cdot 10^{-6}$ mbar HCl	200	0,19	Zhang <i>et al.</i> 1994a
γ	50% H ₂ SO ₄ +HCl (Überschuss)	197	$0,12\pm 0,06$	Zhang <i>et al.</i> 1994a
γ	55 % H ₂ SO ₄ + HCl (Überschuss)	201	$(4\pm 1,2)\cdot 10^{-2}$	Zhang <i>et al.</i> 1994a
γ	60 % H ₂ SO ₄ + HCl (Überschuss)	205	$(95\pm 32)\cdot 10^{-4}$	Zhang <i>et al.</i> 1994a
γ	65 % H ₂ SO ₄ + HCl (Überschuss)	211	$(18\pm 6)\cdot 10^{-4}$	Zhang <i>et al.</i> 1994a
γ	60 % H ₂ SO ₄ + HCl (0,1...0,7)	250	$\leq 8\cdot 10^{-3}$	Hanson und Lovejoy 1995
γ	2,3 M HCl, 49...60% H ₂ SO ₄	203...233	$(53\pm 7)\cdot 10^{-3}$	Elrod <i>et al.</i> 1995
γ	43/8,2 $\cdot 10^{-2}$ % H ₂ SO ₄ /HCl	194	0,3	Elrod <i>et al.</i> 1995
γ	47/1,4 $\cdot 10^{-2}$ % H ₂ SO ₄ /HCl	196	0,3	Elrod <i>et al.</i> 1995

γ	51/2,4 $\cdot 10^{-3}\%$ H ₂ SO ₄ /HCl	198	0,3	Elrod <i>et al.</i> 1995
γ	55,2/3,0 $\cdot 10^{-4}\%$ H ₂ SO ₄ /HCl	201	0,3	Elrod <i>et al.</i> 1995
γ	44,6/4,4% H ₂ SO ₄ /HNO ₃	205	0,019	Hanson 1998
γ	39,6/7,9% H ₂ SO ₄ /HNO ₃	205	0,021	Hanson 1998
γ	30,0/16,8% H ₂ SO ₄ /HNO ₃	205	0,026	Hanson 1998
γ	20,3/25,6% H ₂ SO ₄ /HNO ₃	205	0,058	Hanson 1998
γ	20,2/28,3/4,9 $\cdot 10^{-2}\%$ H ₂ SO ₄ /HNO ₃ /HCl	195	0,11	Elrod <i>et al.</i> 1995
γ	44/6,1/6,2 $\cdot 10^{-3}\%$ H ₂ SO ₄ /HNO ₃ /HCl	197	0,058	Elrod <i>et al.</i> 1995
γ	50,3/2,2/1,4 $\cdot 10^{-3}\%$ H ₂ SO ₄ /HNO ₃ /HCl	199	0,021	Elrod <i>et al.</i> 1995
γ	44,6/4,4/6,6 $\cdot 10^{-3}\%$ H ₂ SO ₄ /HNO ₃ /HCl	205	0,20	Hanson 1998
γ	39,6/7,9/5,7 $\cdot 10^{-4}\%$ H ₂ SO ₄ /HNO ₃ /HCl	205	0,045	Hanson 1998
γ	39,6/7,9/3,1 $\cdot 10^{-3}\%$ H ₂ SO ₄ /HNO ₃ /HCl	205	0,20	Hanson 1998
γ	30,0/16,8/1,8 $\cdot 10^{-3}\%$ H ₂ SO ₄ /HNO ₃ /HCl	205	0,1	Hanson 1998
γ	20,3/25,6/3,0 $\cdot 10^{-3}\%$ H ₂ SO ₄ /HNO ₃ /HCl	205	0,1	Hanson 1998
γ	NaCl (s)	298	0,1	Koch und Rossi 1998
γ	α -Al ₂ O ₃ + HCl	190...230	0,02 \pm 0,005	Molina <i>et al.</i> 1997

Wechselwirkung von ClONO₂ mit wässrigen Lösungen/Eis

Nach Molina *et al.* (1997) ist der Reaktionsmechanismus eher beeinflusst durch Wasser als durch die Art der Oberfläche. Somit wird die Reaktion auf oberen Wasserschichten postuliert, da bei vorheriger Trocknung die Reaktivität schnell nachlässt, sich jedoch bei zusätzlichem Wasserfluss sofort regeneriert. Der angegebene Aufnahmekoeffizient entspricht der Reaktionswahrscheinlichkeit mit HCl.

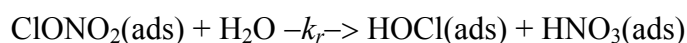
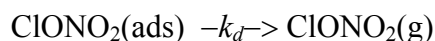
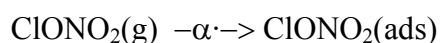


Hanson und Ravishankara (1991) stellen fest, dass sich die Eisoberfläche durch Bildung von HNO₃ immer mehr der NAT-Oberfläche annähert. Die Reaktion mit HCl wird durch die Verfügbarkeit von HCl limitiert, jedoch kann kein zusätzlicher Abbau durch die Gegenwart von HCl bestätigt werden. Als Oberfläche kann in ihren Studien die geometrische Oberfläche angenommen werden. (Hanson und Ravishankara 1992a)

Hanson und Ravishankara (1992a) weisen als Produkt der Aufnahme HOCl in deutlicher Verzögerung über 10...15 s nach. Dies wird so gedeutet, dass zunächst eine Vorläufersub-

stanz gebildet wird. Das in der Studie von Tolbert *et al.* (1987) die nachgewiesene Cl_2O wird auf die hohen Konzentrationen zurückgeführt. Es bildet sich gemäß dem Gleichgewicht zwischen den beiden Substanzen (vgl. Kap. HOCl). Als thermodynamische Größen werden $\Delta H_{\text{ads}} = -59 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S_{\text{ads}} = -167 \pm 42 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ erhalten. Die verwendete Langmuir-Adsorptionskonstante betrug $K_L' = 10^7 \text{ atm}^{-1}$ bei $T = 191 \text{ K}$. Sie ziehen aus ihren Untersuchungen den Schluss, dass die Reaktion von ClONO_2 mit HCl direkt verläuft und nicht über einen Umweg mit HOCl . Es liegt keine Abhängigkeit von der Schichtdicke vor.

Berland *et al.* (1997) führen eine Studie auf Eisfilmen durch, bei der die Desorption der Reaktionsprodukte beobachtet wird. Jedoch haben sie HNO_3 -Verunreinigungen im Eis und können diese räumlich nicht sicher zuordnen. Sie stellen nach etwa 200 s eine Sättigung fest, die auf eine Monolagen-Beschichtung der Oberfläche mit HNO_3 zurückgeführt wird. Die Aufnahme war unabhängig von der Eisdicke. Bis 110 K ist γ unabhängig von T , nimmt darüber jedoch ab. Dies wird durch den erhöhten Anteil an Desorption begründet. Im Bereich von $p_{\text{HNO}_3} = 10^{-7} \dots 10^{-6} \text{ mbar}$ ist die Aufnahme unabhängig vom Druck. Sie stellen ein Adsorptionsmodell vor, welches eine Vorläufersubstanz beinhaltet:



Für γ gilt:
$$\gamma = \frac{\alpha}{1 + \frac{k_d}{k_r}}$$

Da α unabhängig von der Temperatur ist, muss die T -Abhängigkeit im Term der Geschwindigkeitskonstanten stecken. Die Desorption ist bei den Temperaturen vernachlässigbar, so dass α aus dieser Gleichung gleich γ gesetzt werden kann. Unter Annahme von Arrhenius-Verhalten ergibt sich

$$\gamma = \frac{\alpha}{1 + \frac{\nu_d}{\nu_r} \cdot \exp\left(-\frac{(E_d - E_r)}{kT}\right)}$$

Aus einer Anpassung über die Messergebnisse erhielten sie

$\nu_d/\nu_r = 10^7$ und $E_d - E_r = 17,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Aus theoretischen Berechnungen ergab sich für die Aktivierungsenergie der Desorption ein Wert 29 kJ mol^{-1} , so dass der Rest für die Reaktion gilt. Dies ist auch in Übereinstimmung mit verschiedenen *ab initio*-Rechnungen. Eine typische Desorptionsbarriere von $\nu_d = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ergibt einen präexponentiellen Faktor für die Reaktion von 10^6 s^{-1} . Verglichen mit anderen Messungen liegt die Extrapolation auf stratosphärische 190 K, die zu $\gamma = 10^{-4}$ führt, deutlich unter anderen Untersuchungen. Dies kann sowohl an der veränderten Dynamik der Eisoberfläche, für die auch eine quasi-flüssige Schicht postuliert wurde, liegen oder an dem stärkeren Einfluss von HNO_3 in dieser Studie. Der höhere Druck mag auch die Aufenthaltsdauer von HOCl auf der Oberfläche erhöhen. Des Weiteren benutzten frühere Messungen oftmals die geometrische Oberfläche zur Berechnung von γ , so dass die Werte als Obergrenzen angesehen werden müssen. Die Unabhängigkeit der Schichtdicke kann auch daran liegen, dass zwar eine Oberflächenrauigkeit vorhanden ist, die unteren Schichten aber keine Rolle spielen. Es muss nicht bedeuten, dass die geometrische Oberfläche die richtige ist.

Koch und Rossi (1998) messen erstmalig Aufenthaltszeiten auf der Oberfläche, wobei sie zwischen reaktiven und unreaktiven sowie haftenden und nicht-haftenden Molekülen unterscheiden. Die sich hieraus ergebenden Probleme sind schon für ClONO₂ gezeigt.

Oppliger *et al.* (1997) stellen bei der Reaktion von ClONO₂ mit Eis eine Sättigung durch Abhängigkeit des Aufnahmekoeffizienten von der Aufenthaltszeit in der Messzelle fest. Eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit hingegen ist nicht vorhanden. Bei der Reaktion mit HCl-dotiertem Eis ist dies jedoch der Fall und wird auf die höhere Löslichkeit von HCl bei niedriger Temperatur zurückgeführt. Da HCl kaum mit der Eisoberfläche wechselwirkt, wird der Reaktionsverlauf über HOCl mit anschließender Reaktion mit HCl zu Cl₂ ausgeschlossen, sondern eher ein ionischer Mechanismus angenommen.

Chu *et al.* (1993) untersuchten ClONO₂ + HCl auf Eis und korrigierten nach Ermittlung von γ bezogen auf die geometrische Oberfläche um einen Effektivitätsparameter, dessen Herkunft unklar bleibt. Die Hydrolyse auf Eis nimmt mit zunehmender Schichtdicke zu, was auf die allmähliche HNO₃-Bedeckung der Oberfläche durch das Reaktionsprodukt HNO₃ zurückgeführt wird. Die Reaktion von ClONO₂ mit HCl kann nicht über das Intermediat HOCl ablaufen, da die Hydrolyse langsamer ist als die direkte Reaktion. Die Aufnahme ist nahezu unabhängig von den Partialdrücken von ClONO₂ und HCl.

Auf HBr- und HI-dotierten Einfeldern stellten Allanic *et al.* (2000) hohe Reaktivität fest. Das Produkt HNO₃ desorbierte nicht, Hauptprodukt auf HBr ist Cl₂ mit etwa 100 %, daneben tritt noch Br₂ mit $Y = 80\%$ bei 180 K und etwa 66 % bei 200 K auf. Auf HI entsteht nach einer Induktionsperiode Cl₂ sowie ICl.

Hanson und Ravishankara (1993) untersuchen die Reaktion mit HCl und stellen eine Parametrisierung der Form $\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_{\max}} + \frac{1}{A \cdot \exp(B \cdot \Delta T)}$ auf, mit $T = 190$ K als Eispunkt,

weswegen $\Delta T = T - 190$ K gilt. Für andere Temperaturen muss ΔT jeweils als Abstand vom Eispunkt unter den Reaktionsbedingungen gewählt werden.

Die Parameter hängen vom HCl-Gehalt ab:

[HCl], ppbv	γ_{\max}	A	B
1...2	0,23	0,7022	-0,518
6...8	0,2	2,2543	-0,558

Der Temperatureinfluss ist jedoch stärker als der der HCl-Konzentration. Auf NAD ist γ , sofern überhaupt unterschiedlich, eher noch etwas schneller. Hanson und Ravishankara können keine Erklärung dafür geben, dass mit zunehmender relativer Feuchte γ abnimmt. Dies mag aber auch an der Temperatur liegen, denn sie haben die Feuchte durch Temperaturänderung bei konstantem $p_{\text{H}_2\text{O}}$ eingestellt.

Wechselwirkung von ClONO₂ mit NAT

Die Aufnahme von ClONO₂ auf NAT-Oberflächen hängt neben dem HCl-Partialdruck, der bei 10⁻⁴ mbar die Oberfläche schmelzen lassen kann, stark von der relativen Feuchte ab. Für H₂O-reiches NAT (RF = 100 %) liegen die Werte sehr viel höher als für HNO₃-reiches NAT. Die Oberfläche wird schnell (< 1 min) durch entstehende HNO₃ „verunreinigt“. Die ClONO₂-Konzentration spielte keine wesentliche Rolle bei der Hydrolyse.

Hanson und Ravishankara (1992a) zeigen, dass γ für ClONO_2 auf HNO_3 -behandelten Eisoberflächen mit zunehmender Temperatur zunimmt. Da die Aufnahme reaktiv ist, deuten sie das als mit T zunehmende Verfügbarkeit von H_2O -Molekülen.

Nach Hanson und Ravishankara (1992b) gelten die Ergebnisse von Eisoberflächen auch für NAT-Oberflächen, da sie durch HNO_3 -Produktion schnell ineinander übergehen.

Leu *et al.* (1991) erhalten für die Reaktion mit HCl eine Wahrscheinlichkeit, die unabhängig von der HNO_3 - oder HCl -Konzentration ist. Allerdings ist die Korrektur um die innere Oberfläche nicht ganz konsistent. Die Reaktion mit H_2O passiviert die Oberfläche, so dass die Aufnahme innerhalb von 10 Minuten um einen Faktor 3 zurück geht. Die kleineren Werte sind nicht um die Gasphasendiffusion korrigiert. γ ist der Aufnahmekoeffizient, korrigiert um die Gasphasendiffusion zu Beginn des Experiments.

Wechselwirkung von ClONO_2 mit Schwefelsäureoberflächen

Tolbert *et al.* (1988a) stellen keinen höheren Abbau von ClONO_2 auf Schwefelsäurelösungen durch Gegenwart von HCl fest. Dies kann jedoch an dem geringen Verhältnis von HCl zu ClONO_2 gelegen haben ($2 \cdot 10^{-4}$).

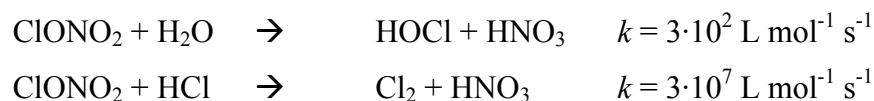
Williams *et al.* (1994) stellen eine Parametrisierung auf, die im Bereich von $x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 40 \dots 75 \%$ bei Temperaturen um 220 K gilt: $\lg \gamma = 1,87 - 0,074 \cdot x_{\text{H}_2\text{SO}_4}[\%]$.

Nach Zhang *et al.* (1994) sind Hydrolyse und Reaktion mit HCl abhängig von Temperatur und Wasserdampfdruck, der bedingt, ob H_2O -reiches oder H_2SO_4 -reiches SAT vorliegt. Eine Parametrisierung wird vorgestellt, die jedoch fehlerhaft ist und nach den Vorzeichen nicht stimmen kann.

Auf SAT zeigen sich ähnliche Temperaturabhängigkeiten wie auf Eis bei gleicher HCl -Konzentration- es wird eine Parametrisierung $\ln \gamma = -0,636 - 0,4802 \cdot \Delta T$ aufgestellt, wobei $\Delta T = T - T_{\text{Eis}}$. In diesem Fall ist $T_{\text{Eis}} = 189 \text{ K}$. Da die Kurven ähnlich der von NAT aussehen, wird nicht ausgeschlossen, dass die relative Feuchte das kontrollierende Element ist. Nach Hanson und Ravishankara (1991a) ist die Reaktion von ClONO_2 mit HCl sehr langsam. Dies wird mit den Erkenntnissen dieser Publikation auf $\text{RF} < 10 \%$ zurückgeführt. Die Hydrolyse auf gefrorener Schwefelsäure ist sehr langsam (einhergehend ist auch der Abfall der relativen Feuchte von 90 (191,5 K) auf 7 % (205 K)).

Hanson und Ravishankara (1993) werden reanalysiert von Hanson (1998), da HCl noch eine zusätzliche Quelle hat und außerdem die Viskosität unterschätzt wurde.

Hanson und Ravishankara (1994) interpretieren ihre Messungen der Reaktion von ClONO_2 mit HCl auf Schwefelsäure unterschiedlicher Zusammensetzung als zusammengesetzten Prozess aus Reaktion im Volumen und auf der Oberfläche. Dabei wird die Adsorption als ein Verhalten nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus gedeutet, da die Bedeckung linear vom HCl -Partialdruck abhängig ist im Gegensatz zur Reaktion im Volumen, die von der Quadratwurzel dieses Drucks abhängt. Sie halten eine Gesamtabhängigkeit von γ von der Aktivität von H_2O in der Schwefelsäurelösung für sinnvoller als den Bezug auf den Schwefelsäuregehalt, da die Aufnahme auch ohne HCl schon reaktiv erfolgt. Für die beteiligten Prozesse schlagen sie die folgenden Reaktionsgeschwindigkeiten vor:



(In Hanson (1998) wird bei 203 K ein Wert von $1,7 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben, der sich gut mit der diffusionslimitierten Reaktion von $8 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ deckt.)

Eine weitere komplette Parametrisierung wird vorgestellt, die sowohl die Oberflächenreaktion als auch die Abhängigkeit von der H_2O -Aktivität $a_{\text{H}_2\text{O}}$ betrifft:

$$\gamma_0 = 1,18 \cdot 10^{-4} + 9,1 \cdot 10^{-3} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} + 0,5 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2$$

Sie geben als Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit $k_{\text{sur}} = 576 \text{ s}^{-1}$ an.

Hanson und Lovejoy (1995) messen für die Hydrolyse eine diffuso-reaktive Länge von $0,037 \pm 0,007 \text{ } \mu\text{m}$ und für die Reaktion mit $7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ HCl-dotierter Lösung $0,009 \pm 0,005 \text{ } \mu\text{m}$. Die Aufnahme ist jeweils bis zu einem Grenzwert vom Teilchenradius abhängig.

Hanson (1998) postulieren $\alpha = 1$ sowie eine Parametrisierung für den reinen Reaktionsterm der Hydrolyse von ClONO_2 zu $\Gamma_{\text{rxn}} = \exp(-0,393 - 13,13X - 50,914X^2)$ mit $X =$ Molanteil H_2SO_4 . Die diffuso-reaktive Länge wird als $l = 0,04 \text{ } \mu\text{m}$ bei $T = 203 \text{ K}$ und $X = 0,216$ (60 %) gemessen, was zu einer Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse von $k = \sim 600 \text{ s}^{-1}$ führt. Es gilt $k = 10^{5,243 - 5,749X - 25,348X^2}$. Das Verhältnis zwischen Transport von der Grenzfläche in das Volumen zu dem zurück in die Gasphase, $k_{\text{sol}}/k_{\text{ad}}$ beträgt 10. Sie erhalten Abhängigkeiten von der Zusammensetzung der Lösung und von der Temperatur. Hieraus ergeben sich Parametrisierungen, die sich sowohl auf die Diffusion als auch auf die Löslichkeit und die Oberflächenreaktion beziehen. Somit gilt für die angepassten Parameter: $a_0 = 1,69 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die Volumen- und $b_0 = 257 \text{ L mol}^{-1}$ für die Oberflächenreaktion. Diese sind jeweils nicht stark temperaturabhängig. In Abhängigkeit des Gehalts der Schwefelsäure beträgt der Diffusionskoeffizient $D_l = 10^{-7,815 + 5,679X - 29,252X^2}$.

Die Aktivität des Wassers in der H_2SO_4 -Lösung erhält man aus $a_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{0,151 - 3,338X - 11,896X^2}$.

Nach den Studien bei $T = 203 \text{ K}$ überwiegt der Oberflächenreaktionsterm gegenüber der Volumenreaktion, sobald der HCl-Partialdruck $p_{\text{HCl}} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ bar}$ entsprechend einer Konzentration in der Flüssigkeit von $c_l = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ überschreitet. Der (von α verschieden definierte) Sticking-Koeffizient S wird gleich 1 gesetzt. Unter atmosphärischen Bedingungen ist für Partikel von $\sim 0,08 \text{ } \mu\text{m}$ die diffuso-reaktive Länge l kleiner als der Radius und somit die Partikel intern vollständig durchmischt. Die Temperaturabhängigkeit ist lediglich für die höher konzentrierten Lösungen stärker ausgeprägt. Die Aufnahme auf Schwefelsäureoberflächen mit HCl in der Gasphase oder in der Flüssigkeit führt zu erhöhter Aufnahme als Funktion des HCl-Gehalts. Auch der Einfluss einer ternären Lösung, bei der noch HNO_3 hinzugegeben wird, wird untersucht. HNO_3 hat Auswirkungen auf die Aufnahme, vor allem bezüglich der Oberflächenreaktion, da offensichtlich weitere oder andere Plätze belegt werden.

Carslaw und Peter (1997) wägen den Einfluss von Oberflächenreaktionen zur Volumenreaktion auf festen Oberflächen (z.B. SAT) ab und kommen zu dem Schluss, dass man Oberflächenreaktionen von Reaktionen in den obersten Partikellagen nicht unterscheiden kann. Nach ihren Betrachtungen ist die Hydrolyse stets unwichtiger als die Reaktion mit HCl und muss somit nicht gesondert betrachtet werden. Sie stützen sich jedoch auf die Untersuchungen von Zhang *et al.* (1994), die von Hanson (1998) als falsch dargestellt werden, und sind somit mit Vorsicht zu genießen. Die Oberflächenporosität muss in die Überlegungen nicht mit einbezogen werden, um die Beobachtungen erklären zu können.

Elrod *et al.* (1995) stellen auf flüssigen ternären Lösungen von Schwefelsäure, Salpetersäure und HCl eine Abhängigkeit der Löslichkeit von HCl mit der HNO_3 -Konzentration fest,

ansonsten kompensieren sich viele Effekte im stratosphärisch relevanten Bereich. Durch die Änderung der Löslichkeit wurde eine Abhängigkeit des Aufnahmekoeffizienten von der Wurzel des HCl-Partialdrucks beobachtet.

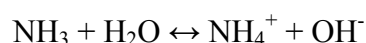
Nach Klassen *et al.* (1998) beträgt $c_{diff} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 (\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}) \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

7.10 NH_3

Ammoniak entsteht überwiegend durch Verwesung am Boden und chemische Düngemittel. Es liegt in Anteilen von 0,1...100 ppbv vor, sowohl in Reinluft als auch in Ballungsgebieten, in Nebel und Wolken. (Shi *et al.* 1999) Es ist die einzige lösliche basische Verbindung in der Atmosphäre und somit wichtig zur Neutralisation von sauren Tropfen.

Die Gasphasenreaktion mit OH verläuft mit $k = 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei 290 K, woraus eine chemische Halbwertszeit $\tau = 115 \text{ d}$ resultiert. Durch Ausregnen ist jedoch die Dauer auf $\sim 5 \text{ d}$ verkürzt. Trotz geringer physikalischer Löslichkeit ist die effektive um Größenordnungen stärker (Clegg und Brimblecomb 1989). Für die physikalische Löslichkeit gilt $\ln K_H = -8,09694 + 3917,507/T - 0,00314T$ (Clegg und Brimblecomb 1989).

Das Dissoziationsgleichgewicht



kann durch die Gleichgewichtskonstante $K_{eq} = \exp(16,97 - 4411,1 \text{ K}/T - 0,044 \text{ K}^{-1} \cdot T)$ beschrieben werden (Bates und Pinching 1949).

Tabelle 7-10: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von NH_3

	Substrat	T [K]	Wert	Referenz
α	Wasser	275	0,11	Carstens <i>et al.</i> 1996
α	Wasser	298	0,04	Carstens <i>et al.</i> 1996
α	Wasser	326	0,015	Carstens <i>et al.</i> 1996
α	Wasser	290	$0,097 \pm 0,09$	Mirabel <i>et al.</i> 1996
γ	Wasser	290	$(2,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-2}$	Ponche <i>et al.</i> 1993
γ_{kor}	Wasser	290	$(9,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-2}$	Ponche <i>et al.</i> 1993
γ	wässrige Lösung, pH 0	291	$(9 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	Shi <i>et al.</i> 1999
γ	wässrige Lösung, pH 6	291	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	Shi <i>et al.</i> 1999
γ	wässrige Lösung, pH 8	291	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-2}$	Shi <i>et al.</i> 1999
γ	wässrige Lösung, pH 10	291	$(7 \pm 3) \cdot 10^{-3}$	Shi <i>et al.</i> 1999
γ	wässrige Lösung, pH 13	291	$(7 \pm 3) \cdot 10^{-3}$	Shi <i>et al.</i> 1999
γ	Wasser	299	$0,06^{+0,04}_{-0,02}$	Bongartz <i>et al.</i> 1995
γ	Oxalsäurelösung	293	$(8,5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	Msibi <i>et al.</i> 1993
γ	20 % H_2SO_4	250	0,8	Swartz <i>et al.</i> 1999
γ	20 % H_2SO_4	282	0,3	Swartz <i>et al.</i> 1999

γ	40 % H ₂ SO ₄	285	0,8	Swartz <i>et al.</i> 1999
γ	10 % H ₂ SO ₄ (RF = 100 %)	290	0,1	Swartz <i>et al.</i> 1999
γ	40 % H ₂ SO ₄ (RF = 50 %)	290	0,5	Swartz <i>et al.</i> 1999
γ	60 % H ₂ SO ₄ (RF = 10 %)	290	1	Swartz <i>et al.</i> 1999
γ	70 % H ₂ SO ₄ (pH = -4)	285	1	Swartz <i>et al.</i> 1999
γ	96 % H ₂ SO ₄	300	$> 10^{-3}$	Baldwin und Golden 1979

Donaldson (1999) erhält aus Messungen der Oberflächenspannung Werte für die thermodynamischen Größen des Übergangs von Ammoniak auf Wasser: $\Delta H_{\text{sol}} = -34 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{sol}} = -80 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta H_{\text{ads}} = -(41 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{ads}} = -(75 \pm 50) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und als Gibbs'sche Aktivierungsenthalpie der Verdampfung $\Delta G_{\text{evap}} = +(13 \dots 18) \text{ kJ mol}^{-1}$, zunehmend bei erhöhter Aktivität von NH₃ in der Lösung.

Shi *et al.* (1999) postulieren für den Sticking-Koeffizienten $S = 1$, jedoch für den Haftkoeffizienten temperaturabhängig $\alpha = 0,08$ bzw. $\alpha = 0,35$ bei $T = 260$ bzw. 290 K . Komplexbildung an der Oberfläche muss berücksichtigt werden, zumindest für hohe pH-Werte, da dann die Gesamtaufnahme abnimmt und die Größenordnung 10^{-3} mit den anderen aufnahmerelevanten Parametern konkurriert. Die Diffusion in flüssiger Phase liegt bei $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Die Gasaufnahme pro Oberfläche ist unabhängig von der Größe der Tropfen, was durch die Gasphasendiffusion beschrieben werden kann. Als thermodynamische Größen erhalten sie für den Übergang von Gasphase in den flüssigen Zustand $\Delta H_{\text{sol}} = -37,7 \pm 3,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{sol}} = -150,2 \pm 12,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die Aufnahme ist stark pH-abhängig, wobei mit zunehmendem pH-Wert die Aufnahme geringer wird. Dies wird auf die Bildung eines Oberflächenkomplexes zurückgeführt. Für dessen Adsorptionskonstanten gilt $\Delta H_{\text{ads}} = -(12,1 \pm 2,9) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S_{\text{ads}} = -(57,3 \pm 10,9) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Hieraus wird errechnet $\Delta G_{\text{ads}} = -28,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Sie erhalten für die Henry-Konstante $\lg K_H = -3,221 + 1396 \text{ K}/T$. Diese Werte sind niedriger als die von Clegg und Brimblecomb (1989), aber deren Messung bezog sich nur auf niedrige pH-Werte, die für Ammoniak so nicht auftreten. Die Angabe γ_0 , die sie im Text verwenden, bezieht sich auf die Korrektur um die Gasphasendiffusion und ist nicht mit α zu verwechseln.

Carstens *et al.* (1996) untersuchten die Aufnahme von NH₃ auf Wasser in einer Liquid Jet-Apparatur und erhielten für $T = 270 \dots 330 \text{ K}$ die Größen $\Delta H_{\text{obs}} = -29,9 \pm 4,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S_{\text{obs}} = -126 \pm 15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, woraus sie γ modellierten.

Nach Swartz *et al.* (1999) muss bei der Aufnahme auf Schwefelsäuretröpfchen die Reevaporation nicht berücksichtigt werden, da die Dissoziation im Zeitmaßstab des Tropfenstrahllexperiments irreversibel ist. Der Aufnahmekoeffizient ist hoch, ab 50 % sogar 1 und nicht mehr temperaturabhängig. Da bei der pH-Abhängigkeit eine weitere Stufe unter $\text{pH} = 0$ auftritt, wird eine Reaktion an der Oberfläche mit H⁺-Ionen nicht ausgeschlossen, sondern für wahrscheinlich gehalten, zumal auch eine lineare Abhängigkeit von den Hydronium-Ionen vorliegt. Die Aufnahme nimmt mit zunehmender Luftfeuchtigkeit ab. Unter atmosphärischen Bedingungen wird die Größenordnung 0,1 für sinnvoll erachtet.

Die Werte von Bongartz *et al.* (1995) in Luft sind abhängig von NH₃-Partialdruck. Im Vergleich mit Ponche *et al.* (1993) liegen sie zwischen den Werten mit und ohne die Gasphasenkorrektur. Wahrscheinlich ist das Strömungsprofil nicht gut charakterisiert. Es macht nur für Luft einen Unterschied, wie groß das Mischungsverhältnis von NH₃ ist, nicht

in Helium. Der Mittelwert ist jedoch realistisch. Die Messungen erfolgten auf angesäuertem Wasserstrahl.

7.11 Ozon

Tabelle 7-11: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von O₃

Substrat, (a [μm])	T [K]	Wert	Referenz
Eis	183	$< 6 \cdot 10^{-5}$	Kenner <i>et al.</i> 1993
Eis	195	$< 10^{-4}$	Leu <i>et al.</i> 1988a
Eis	197±3	$< 10^{-6}$	Dlugokencky/Ravishankara 92
Eis	231...238	$(1 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	Il'in <i>et al.</i> 1992
Wasser	298	$3 \cdot 10^{-6}$	Magi <i>et al.</i> 1997
NaCl/Eis	220	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	De Haan und Birks 1997
NaCl/Eis	270	$\leq 2 \cdot 10^{-4}$	De Haan und Birks 1997
NaBr/Eis	220	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	De Haan und Birks 1997
NaBr/Eis	270	$\leq 2 \cdot 10^{-4}$	De Haan und Birks 1997
$2,1 \cdot 10^{-5}$ M Na ₂ SO ₃	276	$8,2 \cdot 10^{-6}$	Utter <i>et al.</i> 1992
0,18 M Na ₂ SO ₃	276	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Utter <i>et al.</i> 1992
0,1 M Na ₂ SO ₃	298	$5,3 \cdot 10^{-4}$	Tang und Lee 1987*
$2,0 \cdot 10^{-5}$ M Na ₂ S ₂ O ₃	276	$3,7 \cdot 10^{-5}$	Utter <i>et al.</i> 1992
0,17 M Na ₂ S ₂ O ₃	276	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Utter <i>et al.</i> 1992
$9,6 \cdot 10^{-5}$ M SnCl ₂	276	$1,9 \cdot 10^{-5}$	Utter <i>et al.</i> 1992
0,64 M SnCl ₂	276	$3,4 \cdot 10^{-2}$	Utter <i>et al.</i> 1992
0,02 M Na ₂ S ₂ O ₃	293	$3,8 \cdot 10^{-4}$	Müller und Heal 2002
0,2 M Na ₂ S ₂ O ₃	293	$9,7 \cdot 10^{-4}$	Müller und Heal 2002
4...5 M NaCl-Aerosole (0,5...2,5)	298	$< 10^{-4}$	Abbatt und Waschewsky 1998
0,5 M NaI-Lösung	281	$3,7 \cdot 10^{-3}$	Magi <i>et al.</i> 1997
3 M NaI-Lösung	281	$1,2 \cdot 10^{-2}$	Magi <i>et al.</i> 1997
0,02 M NaI-Lösung	293	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Schütze und Herrmann 2002
4 M NaI-Lösung	293	$1,5 \cdot 10^{-2}$	Schütze und Herrmann 2002
NAT	183	$< 8 \cdot 10^{-5}$	Kenner <i>et al.</i> 1993
Pyrex	183	$< 6 \cdot 10^{-5}$	Kenner <i>et al.</i> 1993
FW2-Ruß	298	$(1 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	Rogaski <i>et al.</i> 1997

* zitiert in Utter *et al.* 1992

Abbatt und Waschewsky (1998) berechnen nach ihrer Gleichung 15, einer abgewandelten Form des Reaktionsterms der Widerstandsgleichung, einen Aufnahmekoeffizienten $\gamma \sim 5 \cdot 10^{-8}$, selbst mit niedrigem pH-Wert und deuten ihre Beobachtung des Ozonabbaus bei extrem hoher Azidität (pH = 0,3) als Wandreaktion, die nicht auf den NaCl-Partikeln stattfindet. Andere Arbeitsgruppen berichteten zwar von einer beobachteten Aufnahme, jedoch oftmals unter Bestrahlung, die Photodissoziation auslösen kann.

Tang und Lee (1987) deuten ihre Obergrenze an Aufnahmekoeffizienten bei den höchsten Konzentrationen an Sulfitionen als $\alpha = 5,3 \cdot 10^{-4}$, wobei Utter *et al.* (1992) dieser Annahme widersprechen, da noch kein vollständiges Plateau erreicht wird. Auch die Messungen von Wunderlich *et al.* (1994), aus denen sie $\alpha = 4,2 \cdot 10^{-3}$ erhielten, werden in anderen Veröffentlichungen (Heal und Müller 2002, Schütze und Herrmann 2002) als zu niedrig eingestuft, da die Geschwindigkeitskonstanten zu niedrig angenommen wurden.

Nach Chameides (1984) gilt $K_H = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, $D_l = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Diese Werte wurden von Magi *et al.* (1997) auch für Iodidlösung verwendet.

Nach Magi *et al.* (1997) ist die physikalische Aufnahme von Ozon in Wasser zu gering, als dass sie mit der Tropfenstrahlapparatur gemessen werden könnte. Vorberechnungen führten zu dem oben angegebenen Wert. NaI als reaktive Substanz erhöht jedoch den chemischen Abbau, abhängig von der NaI-Aktivität (nicht der Konzentration, da diese zu hoch ist!). Die Analyse erfolgte unter Vernachlässigung des Löslichkeitsterms, da dieser so gering ist, dass er die Aufnahme nicht beeinflusst. α jedoch kann wegen des zu geringen Achsenabschnitts aus einer Auftragung $1/\gamma$ vs. $a^{-1/2}$ nicht erhalten werden. Jedoch lassen sich Rückschlüsse auf k'' ziehen: $k'' = (3,2 \pm 1,5) \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 275 K und $k'' = (2,4 \pm 1,3) \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 293 K. Somit folgen aus einem Arrheniusplot die folgenden Aktivierungsparameter: $A = 1,4 \cdot 10^{22} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $E_a = 73,08 \text{ kJ mol}^{-1}$. Diese Werte wurden unter Vernachlässigung der Variation der Löslichkeit durch den Salzeffekt und Einfluss des pH-Wertes berechnet. Jedoch macht der Effekt als weniger als 6 % aus und wird hier vernachlässigt. Sie berechnen $\alpha \geq 0,1$.

Schütze und Herrmann (2002) untersuchten die Aufnahme auf NaI-Lösungen und erhielten $k'' = (3,2 \pm 1,5) \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 293 K. In Abschätzung des Haftkoeffizienten liegen sie bei $\alpha \geq 2 \cdot 10^{-2}$.

Thomas *et al.* (2001) untersuchten die Reaktion mit organischen Schichten, die auf als self-assembled monolayers auf Glaskörper aufgebracht worden waren. Sie stellen fest, dass die Reaktivität sehr gering ist und der Einfluss auf die kondensierte Phase stärker als auf die Ozonkonzentration ist. Quantifiziert wurde jedoch nur die Ausbeute, die in dieser Arbeit irrelevant ist. Die durchgeführte Modellrechnung, die γ von 10^{-2} bis 10^{-5} verwendete, prognostizierte lediglich in polaren Bereichen einen überhaupt messbaren Effekt.

Bei den Messungen von Utter *et al.* (1992) wird die Fehlergrenze im Allgemeinen mit 40 % angegeben, bei den Untersuchungen auf SnCl_2 -Lösung wurde jedoch bei Erhöhung des zur Berechnung von γ verwendeten Diffusionskoeffizienten um einen Faktor 1,5 eine γ -Änderung um einen Faktor 4 erhalten. Sie geben einen Haftkoeffizienten $\alpha \geq 2 \cdot 10^{-3}$ an. Die Effekte durch den pH-Wert konnten nicht quantifiziert werden, wurden jedoch als geringer als die Messungenauigkeit eingestuft. Als aufnahmelimittierend wird die Löslichkeit in der flüssigen Phase angenommen, da mit zunehmender Konzentration an Reaktionspartnern in der Lösung die Aufnahme zunahm. Sie erhielten für die Reaktion mit

den zugesetzten Reagenzien Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und SnCl_2 die Geschwindigkeitskonstanten $k = 3,9 \cdot 10^8$, $2,2 \cdot 10^8$ und $8,5 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Müller und Heal (2002) untersuchten ebenfalls die Reaktion mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und erhielten bei $T = 293 \text{ K}$ $k = 3,7 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. In Kombination mit den Messungen von Utter *et al.* (1992) würde dies zu einer Aktivierungsenergie von $\sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ führen, die aber aufgrund der geringen Datenmenge nur eine erste Abschätzung sein kann. Sie setzen eine untere Grenze für den Massenakkommodationskoeffizienten von $\alpha \geq 10^{-2}$ an, nach ihren Messungen ist der genaueste ermittelbare Wert $\alpha = 4 \cdot 10^{-2}$.

7.12 OH

Tabelle 7-12: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von OH

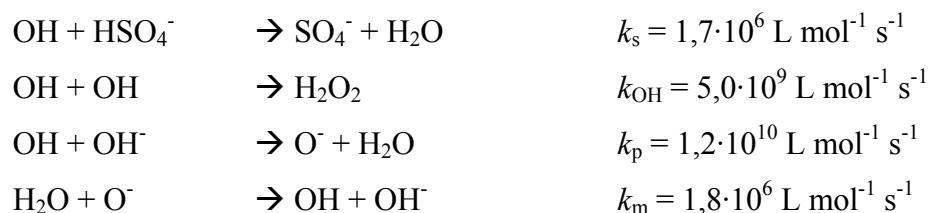
Substrat	$T \text{ [K]}$	γ_{obs}	Referenz
Eis	205...230	$0,03 \pm 0,02$	Cooper und Abbatt 1996
Eis	253	$\geq 0,4$	Gershenzon <i>et al.</i> 1986
Wasser	275	$3,5 \cdot 10^{-3}$	Hanson <i>et al.</i> 1992
Wasser, pH 1	293	$(8,2 \pm 2,6) \cdot 10^{-3}$	Takami <i>et al.</i> 1998
Wasser, pH 5,6	293	$(4,2 \pm 2,8) \cdot 10^{-3}$	Takami <i>et al.</i> 1998
Wasser, pH 11	293	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	Takami <i>et al.</i> 1998
Eis + HCl	205...230	$> 0,2$	Cooper und Abbatt 1996
ÜM-haltige Salze	298	$> 0,1$	Jech <i>et al.</i> 1982
NAT	205...230	$> 0,2$	Cooper und Abbatt 1996
Schwefelsäure	210...298	$> 0,2$	Cooper und Abbatt 1996
28 % Schwefelsäure	248	$\geq 0,08$	Hanson <i>et al.</i> 1992
96 % Schwefelsäure	298	$4,9 \cdot 10^{-4}$	Baldwin und Golden 1979
NH_4NO_3 -Salz	298	$< 0,01$	Jech <i>et al.</i> 1982
NH_4HSO_4 -Salz	296	$< 0,03$	Cooper und Abbatt 1996
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Salz	298	$< 0,01$	Jech <i>et al.</i> 1982
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Salz	296	0,002	Cooper und Abbatt 1996
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Salz + 1-Hexanol	296	$> 0,2$	Cooper und Abbatt 1996

Hanson *et al.* (1992) können $\alpha = 1$ nicht ausschließen, sondern stellen fest, dass die Reaktionen unter ihren Bedingungen am Diffusionslimit verlaufen. Sie gehen aus von einem Henry-Koeffizienten bei 298 (248) K von 30 (500) $\text{mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. Eine wichtige relevante Reaktion ist die Selbstreaktion mit $k = 5 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sowie die Reaktion mit HSO_4^- mit $k \sim 7 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. In der verwendeten 28 % (3 M) Lösung führt dies zu $k = 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Es können Oberflächensättigungseffekte auftreten.

Cooper und Abbatt (1996) untersuchten die Aufnahme von OH auf Schwefelsäure unterschiedlichster Konzentrationsbereiche über eine breite Temperaturspanne und stellten

jeweils nur die apparatebedingte Untergrenze von $\gamma > 0,2$ fest. Auf festen Ammoniumsalzen wird die Reaktivität herabgesetzt, jedoch durch Beschichtung mit 1-Hexanol, welches mit OH reagieren kann, wieder erhöht. Auf Eis wird nach starker Aufnahme zu Beginn schnell Sättigung erreicht, die in einen steady-state-Wert mündet. Durch Beschichtung mit reaktiven Substanzen (z. B. HNO_3) oder solchen, die z.B. das Eis schmelzen wie HCl , wird dieser Effekt aufgehoben.

Takami *et al.* (1998) untersuchten die Aufnahme von OH in verschiedenen wässrigen Lösungen unterschiedlicher pH-Werte. Die Kontaktzeit hatte keinen entscheidenden Einfluss auf den Aufnahmekoeffizienten. Folgende Reaktionen finden in der flüssigen Phase statt:



Sie stellten eine Abhängigkeit des Aufnahmekoeffizienten von der Verfügbarkeit an Ionen fest. Zu hohen und niedrigen pH-Werten hin nimmt der Aufnahmekoeffizient zu. Dies liegt an der erhöhten Reaktivität gegenüber OH^- -Ionen und HSO_4^- -Ionen, die in erhöhter Konzentration vorliegen. Limitierend für die Aufnahme ist somit die Reaktion in flüssiger Phase. Der effektive Henry-Koeffizient $K_H^* = K_H \cdot \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}_2\text{O}]} \cdot [\text{OH}^-] \right)$ spielt aufgrund der

geringen Konzentration an OH^- atmosphärisch keine Rolle. Es liegt eine leichte Temperaturabhängigkeit in Form einer Aktivierungsenergie von -20 kJ mol^{-1} vor.

7.13 HO_2

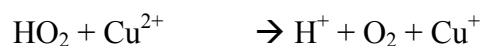
Tabelle 7-13: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von HO_2

Substrat (a [μm])	T [K]	Wert	Referenz
Eis	223	$0,025 \pm 0,005$	Cooper und Abbatt 1996
Wasser	275	$> 0,01$	Hanson <i>et al.</i> 1992
LiNO_3 -Lösung ($+\text{Cu}^{\text{II}}$), (0,02...0,05)	293	$0,94 \pm 0,5$	Mozurkewich <i>et al.</i> 1987
55 % H_2SO_4	223	$0,055 \pm 0,020$	Cooper und Abbatt 1996
55 % H_2SO_4 + 0,1 M CuSO_4	223	$> 0,2$	Cooper und Abbatt 1996
80 % H_2SO_4	243	$> 0,1$	Gershenzon <i>et al.</i> 1995
96 % H_2SO_4	243	$> 0,2$	Gershenzon <i>et al.</i> 1995
28 % Schwefelsäure	248	$> 0,05$	Hanson <i>et al.</i> 1992
NH_4HSO_4 -Lsg. ($+\text{Cu}^{\text{II}}$), (0,02...0,05)	293	$0,40 \pm 0,21$	Mozurkewich <i>et al.</i> 1987
KCl	295	$1,8 \cdot 10^{-2}$	Gershenzon <i>et al.</i> 1995
NaCl	295	$1,6 \cdot 10^{-2}$	Gershenzon <i>et al.</i> 1995
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	295	$1,4 \cdot 10^{-2}$	Gershenzon <i>et al.</i> 1995

NH ₄ NO ₃	295	1,1·10 ⁻²	Gershenzon <i>et al.</i> 1995
Quarz	295	1,1·10 ⁻³	Gershenzon <i>et al.</i> 1995
SiO ₂	300	3·10 ⁻³	Antsupov <i>et al.</i> 1990
SiO ₂	369	1·10 ⁻³	Antsupov <i>et al.</i> 1990
Ruß-Aerosol	295	≤ 10 ⁻²	Saathoff <i>et al.</i> 2001

Hanson *et al.* (1992) können $\alpha = 1$ nicht ausschließen, sondern stellen fest, dass die Reaktionen unter ihren Bedingungen am Diffusionslimit verlaufen. Sie gehen aus von einem Henry-Koeffizienten bei 298 (249) K von 10⁴ (10⁵) mol L⁻¹ atm⁻¹. Eine wichtige relevante Reaktion ist die Selbstreaktion mit $k = 8 \cdot 10^5$ L mol⁻¹ s⁻¹. Cooper und Abbatt (1996) geben für diese Reaktion bei 298 K $k = 3 \cdot 10^6$ L mol⁻¹ s⁻¹ an.

Mozurkewich *et al.* (1987) untersuchten die Aufnahme von HO₂ auf sub-µm großen Aerosolen und setzten der Lösung Cu(II)-Salz zu, um die Reaktivität zu erhöhen nach



Da die Reaktion eine Geschwindigkeitskonstante im Bereich von 10⁹ L mol⁻¹ s⁻¹ aufweist, kann sie einen starken Einfluss auf die Oxidation von HO₂ haben und damit eine wichtige Quelle von H₂O₂ in der Atmosphäre sein, da dieses ebenso wie O₂ wegen seiner geringen Löslichkeit schnell evaporiert. Bei ausreichender Menge Cu-Salz ($\geq 10^{-2}$ -molar) ist keine Konzentrationsabhängigkeit des Aufnahmekoeffizienten mehr festzustellen, so dass hier die Grenze für die Massenakkommodation festgesetzt werden kann.

Cooper und Abbatt (1996) geben für die Bildungsenthalpie einen Wert von -37,7 kJ mol⁻¹ und $\Delta S = -105$ kJ mol⁻¹ an. Durch Dotierung mit 0,1 M CuSO₄-Lösung wird die Aufnahme erhöht und eine untere Grenze des Aufnahmekoeffizienten von $\gamma > 0,2$ erhalten, so dass daraus folgt, dass die Aufnahme reaktionslimitiert ist. Auf Eisoberflächen wird HO₂ irreversibel nach 1. Ordnung abgebaut.

7.14 H₂O

Tabelle 7-14: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von H₂O

	Substrat	T [K]	Wert	Referenz
γ	Eis	20	1	Haynes <i>et al.</i> 1992
γ	Eis	85	1	Brown <i>et al.</i> 1996
γ	Eis	130	1	Brown <i>et al.</i> 1996
γ	Eis	133	0,83	Koros <i>et al.</i> 1962
γ	Eis	140	0,8	Chaix <i>et al.</i> 1998
γ	Eis	150	1	Tolbert und Middlebrook 1990
γ	Eis	158	0,83	Koros <i>et al.</i> 1962
γ	Eis	185	0,65	Haynes <i>et al.</i> 1992
α	Eis	195	1	Leu 1988a

γ	Eis	213	1	Kramers und Stremerding 1953
γ	Eis	220	0,06	Chaix <i>et al.</i> 1998
γ	Eis	233	1	Kramers und Stremerding 1953
γ	Wasser	285	0,05	Delaney <i>et al.</i> 1964
γ	Wasser	295...298	0,026	Sinarwalla <i>et al.</i> 1975
γ_{ss}	NAT	197	$(2...10) \cdot 10^{-3}$	Middlebrook <i>et al.</i> 1992
γ	NaCl	298	$< 2 \cdot 10^{-4}$	Fenter <i>et al.</i> 1994
γ	NaCl	298	$< 0,02$	De Haan und Finlayson-Pitts 1997
γ	NaCl(100)-Einkristall	298	nicht nachweisbar	Laux <i>et al.</i> 1996
γ	NaCl		$< 10^{-5}$	Beichert und Finlayson-Pitts 1996
γ_0	synth. Seesalz	298	0,9	De Haan und Finlayson-Pitts 1997
γ	synth. Seesalz	298	$7 \cdot 10^{-3}$	De Haan und Finlayson-Pitts 1997
γ	Al ₂ O ₃	293	$6 \cdot 10^{-3}$	Börensens 2000
γ	Sahara-Staub	293	0,04	Börensens 2000
γ	Sahara-Staub		$(4,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	Seisel (priv. Mitt.)
γ	Teflon	298	nicht nachweisbar	Koch und Rossi 1998
γ	C(amorph)	300	$(4 \pm 2) \cdot 10^{-4}$	Rogaski <i>et al.</i> 1996
γ	C, dotiert mit NO ₂	300	$(4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	Rogaski <i>et al.</i> 1996
γ	C, dotiert mit SO ₂	300	$(4,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	Rogaski <i>et al.</i> 1996
γ	C, dotiert mit HNO ₃	300	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	Rogaski <i>et al.</i> 1996
γ	C, dotiert mit H ₂ SO ₄	300	$(2,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	Rogaski <i>et al.</i> 1996
γ	Ruß		$(4,7 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	Seisel (priv. Mitt.)
γ_0	Kerosinruß	298	$(2,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	Trukhin (priv. Mitt.)

Der vorhandene Datensatz lässt keine detaillierte Auswertung nach dem in dieser Abreit vorgestellten Formalismus zu, da viele der Untersuchungen auch in einem atmosphärisch nicht relevanten Temperaturbereich durchgeführt wurden. Eine grafische Darstellung erfolgt in Abbildung 7-3.

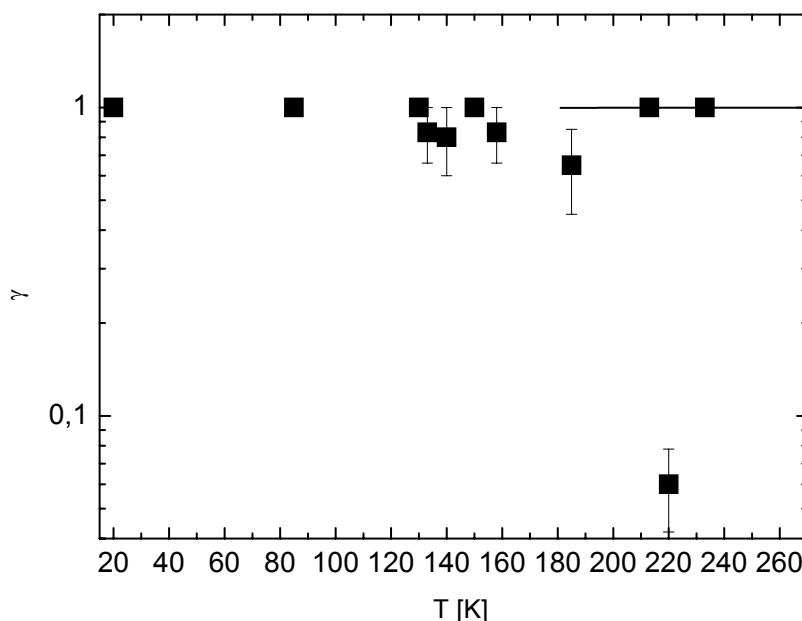


Abbildung 7-3: Gemessene (Symbole) und für verschiedene Temperaturen berechnete (Kurven) Aufnahmekoeffizienten für H_2O auf Eis.

Chaix *et al.* (1998) untersuchten verschiedene Modifikationen von Eis und stellten eine Abhängigkeit von der Form und der effektiven Oberfläche fest. Allgemein wurde eine leichte Abnahme der Adsorption mit der Temperatur festgestellt, die mit der zunehmenden Evaporation begründet wird. Um jedoch irgendeine quantitative Aussage machen zu können, ist der Datensatz, besonders bei höheren Temperaturen nicht ausreichend.

Wechselwirkung von H_2O mit wässrigen Lösungen/Eis

Schon Faraday (1859) postulierte eine flüssige Schicht Wasser auf Eiskristallen, was nie direkt gemessen werden konnte, sich jedoch in einer Vielzahl von Experimenten andeutet.

Haynes *et al.* (1992) deuten die Ergebnisse früherer Arbeiten, die Kondensationskoeffizienten von H_2O auf Eis unter 1 erhielten, als Fehlinterpretation, da die Evaporation weder unterdrückt noch in der Auswertung berücksichtigt wurde. Da jene Untersuchungen meist bei Temperaturen über $T = 170 \text{ K}$ erfolgten, spielt die Verdampfung eine wichtige Rolle. Sie messen einen Verdampfungskoeffizienten $0,63 \pm 0,15$, der den Dampfdruck an H_2O über der Einfläche im Verhältnis zum Sättigungsdampfdruck ausdrückt. Dieser Koeffizient ist konstant in einem Bereich von $173 \text{ K} \leq T \leq 205 \text{ K}$. Haynes *et al.* zeigen, dass Kondensation und Verdampfung äquivalent sind und somit getrennt voneinander betrachtet werden können, da keine Wechselwirkung stattfindet und entsprechend die Oberflächentemperatur durch den jeweils anderen Prozess nicht geändert wird. Frühere Studien haben für beide Koeffizienten höhere Werte = 1 angegeben, jedoch ist dieses darauf zurückzuführen, dass es sich um Untersuchungen an flüssigem Wasser handelte. Die Desorption erfolgt nach Kinetik nullter Ordnung. Für die Sublimation wurden die folgenden thermodynamischen Größen $\Delta H_{\text{sub}} = 49,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S_{\text{sub}} = 130 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ erhalten, was in guter Übereinstimmung mit anderen Literaturwerten steht. Die Aktivierungsbarriere der Desorption beträgt $E_d = 49,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ mit einem Vorfaktor $\nu_0 = (2,8 \pm 1,0) \cdot 10^{30} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Da dieser Wert in der gleichen Größenordnung liegt wie die Thermodynamik der Sublimation, wird gefolgert, dass keine Grenze für die Adsorption von H_2O vorliegt. Daraus folgt, dass

Eispartikel in der Atmosphäre einem ständigen Wandel unterzogen sind und keine statischen Gebilde vorliegen.

Die Wechselwirkung zwischen einem Molekül H_2O und einem Wassertetramer wurde in ab initio-Rechnungen von Geiger *et al.* (1998) zu -17 kJ mol^{-1} bestimmt.

Chaix *et al.* (1998) untersuchten die Aufnahme von isotopenmarkierten D_2O -Molekülen auf unterschiedlich erzeugtem Eis in Abhängigkeit von Temperatur und Dosis der Pulse. Ihre Untersuchungen zeigen eine Abhängigkeit der Kondensation von der Anzahl der Fehlstellen. Der Aufnahmekoeffizient auf Eis-Einkristallen ist deutlich niedriger als der auf stark porösen Materialien. Die Menge an Molekülen pro Puls ruft keine Veränderung des Aufnahmeverhaltens hervor. Für alle Materialien sinkt die Kondensation mit zunehmender Temperatur, hervorgerufen durch die konkurrierende verstärkte Verdampfung der Moleküle. Bei 200 K verdampfen (und kondensieren wieder) etwa 70 Monolagen pro Sekunde. Die Oberfläche wird also sehr dynamisch. Die Aktivierungsenergie für den Adsorptionsprozess ist temperaturabhängig. Im Niedrigtemperaturbereich ($T = 140 \dots 190 \text{ K}$) liegt sie bei $E_a = -1,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, bei Temperaturen über 190 K beträgt sie $E_a = -17,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Als Deutung schlagen sie eine Vorläufersubstanz vor, die zunächst nur auf der Oberfläche adsorbiert wird. Diese Ergebnisse entsprechen denen anderer Studien.

Brown *et al.* (1996) weisen auf den Unterschied zwischen Kondensationskoeffizient α und dem Sticking-Koeffizienten S hin. Dies läuft bei ihnen jedoch auf den Unterschied zwischen α und γ hinaus. α ist unabhängig von Temperatur und Energie des Molekularstrahls, γ jedoch nimmt aufgrund der Evaporation mit zunehmender Temperatur immens ab (für $T = 150 \text{ K}$ $\gamma = 0$), da Evaporation und Kondensation sich netto ausgleichen. Die Desorption wird als Prozess nullter Ordnung identifiziert und verändert sich gemäß

$$\frac{-dJ_{des}}{dt} = (4,0 \pm 10) \cdot 10^{15} \text{ Monolagen s}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-48,25 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right)$$

$\alpha = 1$ gilt bis zum Schmelzpunkt- frühere Studien, die anderes aussagen, haben mit falschen, d.h. temperaturunabhängigen Refraktionsindizes gerechnet. Nach Reevaluierung dieser Ergebnisse sind sie alle konsistent.

H_2O desorbiert bei 160 K mit $k \sim 1 \text{ Monolage s}^{-1}$ (Berland *et al.* 1997).

Wechselwirkung von H_2O mit Ruß

Trukhin (priv. Mitteilung) stellt in seinen Untersuchungen der Aufnahme von D_2O auf Ruß eine Abhängigkeit von der Oberfläche fest. Unter Annahme der BET-Oberfläche korrigiert er seine Messungen zu $\gamma_0 = (5,3 \pm 1,1) \cdot 10^{-4}$. Nur die oberste Schicht wird als reaktiv angesehen, ab einer bestimmten Höhe ist keine Abhängigkeit von der Schichtdicke zu beobachten. Die Aufnahme ist irreversibel und unlimitiert und nimmt mit der Temperatur zu, sowohl der Anfangs- als auch der Gleichgewichtswert. Die Aufnahme wird mit Clusterbildung erklärt.

Auf Ruß wird ein Alterungsprozess festgestellt, der auf Besetzung von Oberflächenfehlstellen zurückgeführt wird. Übereinstimmend erhalten alle Experimentatoren für die Aufnahme von H_2O auf verschiedenen Rußsorten einen Haftkoeffizienten von $(4 \pm 2) \cdot 10^{-4}$. Dieser erhöht sich erst bei Bedeckung der Oberfläche, z.B. mit hydrophilen Substanzen wie HNO_3 oder H_2SO_4 , wo eine Steigerung um zwei Größenordnungen festgestellt wird. Dies

stimmt auch mit Messungen auf NAT überein. Auf „totem“ Ruß findet lediglich physikalische Anlagerung statt, nachdem OH- und sonstige reaktive Gruppen abreagiert sind.

Wechselwirkung von H₂O mit sonstigen Oberflächen

Laux *et al.* (1996) stellen fest, dass Anlagerung von HNO₃ auf der Oberfläche von NaCl-Einkristallen zusätzliche Fehlstellen hervorruft, die die Wasseraufnahme ermöglichen.

De Haan und Finlayson-Pitts (1997) deuten ihre Ergebnisse, die mit deuterierten Substanzen erhalten wurden, so, dass die Aufnahme von H₂O bzw. D₂O reversibel verläuft, so dass die Aufnahme netto durch Desorption vermindert wird. Bei Versuchen mit D₂O kann man die Aufnahme nur so lange nachweisen, wie es abgebaut und durch H₂O in der Gasphase ersetzt wird. Sobald genug deuterierte Moleküle auf der Oberfläche sind, tritt scheinbar keine Aufnahme mehr auf, da sich das Gleichgewicht einstellt. NaCl hat so wenig Oberflächen adsorbiertes Wasser, dass sofort eine Sättigung der Oberfläche mit D₂O auftritt und damit netto keine Aufnahme beobachtet wird.

7.15 H₂O₂

Tabelle 7-15: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von H₂O mit wässrigen Lösungen/Eis

Substrat	<i>T</i> [K]	Wert	Referenz
Wasser	260	0,35±0,1	Worsnop <i>et al.</i> 1989
Wasser	273	0,18±0,02	Worsnop <i>et al.</i> 1989
Wasser	291	0,132±0,016	Worsnop <i>et al.</i> 1989

Worsnop *et al.* (1989) beobachten eine starke Temperaturabhängigkeit und erhalten daraus eine Enthalpieänderung für den Aufnahmeprozess von $\Delta G = -26 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die in ihrer Tropfenstrahlapparatur beobachtete Druckabhängigkeit ist auf unterschiedliche Badgase zurückzuführen, angegeben in der Tabelle ist jedoch der um die Gasphasendiffusion korrigierte Aufnahmekoeffizient γ . Eine pH-Abhängigkeit wurde nicht beobachtet.

Für den Aufnahmevorgang wurden von Nathanson *et al.* (1996) $\Delta H_{\text{obs}} = -23,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S_{\text{obs}} = -94,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ erhalten.

7.16 SO₂

Tabelle 7-16: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von SO₂

	Substrat	<i>T</i> [K]	Wert	Referenz
γ	Wasser	261	0,11±0,02	Worsnop <i>et al.</i> 1989
γ	Wasser, pH > 7	283	0,11	Jayne <i>et al.</i> 1990
γ	Wasser, pH < 3	283	0,01±0,005	Jayne <i>et al.</i> 1990
α	Wasser	291	0,175±0,015	Boniface <i>et al.</i> 2000
γ	Wasser, pH = 11,2	291	0,109±0,009	Worsnop <i>et al.</i> 1989
γ	Wasser, pH < 3	293,5	$(3 \pm 2) \cdot 10^{-3}$	Shimono und Koda 1996
γ	Wasser, pH = 13,2	293,5	0,028±0,01	Shimono und Koda 1996

γ	Wasser	295	$(5,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$	Gardner <i>et al.</i> 1987
γ_{exp}	Wasser	298	$(6,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$	Ponche <i>et al.</i> 1993
γ_{korrr}	Wasser	298	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	Ponche <i>et al.</i> 1993
γ	Wasser	298	$0,06^{+0,14}_{-0,03}$	Welter <i>et al.</i> 1991
γ	Wasser		$>0,02$	Tang und Lee 1987
γ_0	FW2-Ruß	298	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	Rogaski <i>et al.</i> 1997
γ	Sahara-Staub	298	$(3,0 \pm 0,5) 10^{-3}$	Seisel (priv. Mitt.)

Worsnop *et al.* (1989) sehen eine geringe Temperaturabhängigkeit über den betrachteten Bereich, jedoch ist die Aufnahme stark von der Kontaktzeit und dem pH-Wert abhängig. In den kurzen Kontaktzeiten im ms-Bereich steht nur die Oberfläche der Tropfen zur Verfügung, so dass Sättigung auftritt. Der pH-Wert der Oberfläche ändert sich aufgrund der SO_2 -Dissoziation durch die Aufnahme von SO_2 . Bei einem Startwert von $\text{pH} = 11,2$ erhält man für eine SO_2 -Konzentration $c_g = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ einen pH-Wert von 5,4 (Gardner *et al.* 1987). Gardner *et al.* verwenden als $D_l = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Schwartz 1986) und für die Geschwindigkeit der Reaktion von SO_2 mit H_2O $k = 3,6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ (Eigen *et al.* 1961).

Boniface *et al.* (2000) erweiterten den pH-Wert-Bereich und stellten die limitierenden Schritte für die jeweiligen Bereiche heraus: Bei $\text{pH} = 14$ ist der Haftkoeffizient α limitierend, bei $\text{pH} 4 \dots 10$ wird ein pH-unabhängiges Plateau erreicht, welches durch die Reaktion von $\text{SO}_2(\text{aq})$ mit Wasser bestimmt wird. Bei sehr niedrigen pH-Werten wird ein Oberflächenkomplex gebildet und führt zu $\gamma < 0,002$. Bei 283 K gelten die Größen $k = 3,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ für die Reaktion mit H_2O sowie $k = (9,2 \pm 1,4) \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Aus diesen Größen sowie der Löslichkeit erhalten sie für 283 K $\alpha = 0,235 \pm 0,022$. Die Aufnahme ist durch die pH-Wertänderung nahe der Oberfläche zeitabhängig. Sie erhalten aus ihren Messungen temperaturabhängig folgende Haftkoeffizienten: Für 262, 273, 282 und 291 K gilt $\alpha = 0,42 \pm 0,04$, $0,29 \pm 0,02$, $0,20 \pm 0,02$ und $0,17 \pm 0,02$. Sie erhalten zur Berechnung des Parameters ΔG_{obs} die Größen $\Delta H_{\text{obs}} = -322 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta S_{\text{obs}} = -122 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Shimono und Koda (1996) erhalten deutlich niedrigere Werte für γ als die Gruppe um Jayne. Auch Jayne *et al.* (1990) konnten ihre hohen Aufnahmekoeffizienten nicht erklären und schlossen daraus auf einen Oberflächenkomplex von SO_2 mit Wasser. Shimono und Koda bringen in die Diskussion, dass die von Jayne *et al.* angenommene Kontaktzeit zu groß sei, da bei der Tropfengeschwindigkeit und den kleinen Tropfen die Krümmung stärker auswirke und durch Verzerrung eine Kontaktzeit im Mikrosekundenbereich vorliege.

Bei Ponche *et al.* (1993) bezieht sich die Korrektur sich auf die Gasphasentransport-limitierung gemäß dem Gasphasendiffusionsterm im Widerstandsmodell.

Rattigan *et al.* (2000) untersuchten die Aufnahme von SO_2 in 1...70 % Schwefelsäure und dessen Reaktivität gegenüber H_2O_2 , HONO und Ozon. Für SO_2 sind die folgenden Gleichgewichte für die beiden Dissoziationsstufen bestimmt worden: $K_{a1} = 1,48 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $K_{a2} = 7 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Worsnop *et al.* (1989) geben hierfür an $K_{\text{H}} = 1,3 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, $K_{a1} = 1,398 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $K_{a2} = 6,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ und Boniface *et al.* (2000) bei 283 K $K_{a1} = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Die säurekonzentrationsabhängige Henry-Konstante berechnet sich nach

$$\log\left(\frac{K_H^0}{K_H}\right) = K_S \cdot X_{H_2SO_4}$$

Hierbei ist K_H^0 der Henry-Koeffizient in Wasser und K_S der Setchenow-Koeffizient mit dem Wert $K_S = (2,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \cdot (X_{H_2SO_4})^{-1}$. Die Reaktion mit H_2O_2 ist aufgrund der Dissoziation der Folgeprodukte der Aufnahme von SO_2 vom pH-Wert abhängig. Die höchste Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die Reaktion $SO_2 + H_2O_2$ beträgt in der Flüssigphase im Bereich von pH = 1 $k^H = 4 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und sinkt in atmosphärisch relevanten Bereichen auf unter $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Damit spielt sie keine Rolle beim Abbau von SO_2 in der Atmosphäre, besonders in Abgasfahnen von Düsenjets. Das Gleiche gilt auch für die Reaktionen mit Ozon und HONO.

7.17 SO_3

Die Daten über SO_3 stammen sämtlich aus Jayne *et al.* (1997). SO_3 tritt in der Atmosphäre selten in hohen Konzentrationen auf. So beträgt die Hintergrundkonzentration $0,1 \text{ cm}^{-3}$, in Flugzeugabgasen kann sie jedoch bis zu 10^9 cm^{-3} betragen. Die Gasphasenreaktion von SO_3 mit H_2O zur Bildung von Schwefelsäure kann durch $k^I = 3,90 \cdot 10^{-41} \cdot \exp(6830,6/T) \cdot c_{H_2O} [\text{s}^{-1}]$ beschrieben werden, wobei c_{H_2O} in $[\text{cm}^{-3}]$ eingesetzt wird. Es werden verschiedene Mechanismen diskutiert, wie hieraus Schwefelsäure gebildet werden kann. Auf alle Fälle ist es von c_{H_2O} in zweiter Ordnung abhängig. Die Diffusion kann bei 300 K mit $D_g = 95 \text{ torr cm}^2 \text{ s}^{-1}$ beschrieben werden, der Sättigungsdampfdruck von $\beta\text{-}SO_3$ beträgt $p(223 \dots 243 \text{ K}) = \exp(28,9239 - 7000/T)$. Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion $SO_3 + H_2O + M \leftrightarrow SO_3 \cdot H_2O + M$ liegt bei 298 K zwischen < 1 und fast 5000, was nicht sehr aussagekräftig ist (Jayne *et al.* 1997).

Tabelle 7-17: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von SO_3

Substrat	T [K]	Wert	Referenz
Schwefelsäure	295	$> 0,67$	Jayne <i>et al.</i> 1997
Pyrex	283...370	$< 10^{-4}$	Jayne <i>et al.</i> 1997

Nach Jayne *et al.* (1997) ist die Aufnahme von SO_3 in höchstkonzentrierter Schwefelsäure nahe 1, sofern die Konzentration an H_2O die an SO_3 übersteigt. Ist das nicht mehr der Fall, kann keine Aufnahme nachgewiesen werden. Dies hängt mit dem SO_3 -Gleichgewichtsdampfdruck zusammen, der mit zunehmendem Gehalt um Größenordnungen sinkt.

7.18 Cl_2

Die Wechselwirkung zwischen einem Molekül Cl_2 und einem Wassertetramer wurde in ab initio-Rechnungen von Geiger *et al.* (1998) zu -11 kJ mol^{-1} bestimmt.

Tabelle 7-18: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von Cl_2

Substrat	T [K]	Wert	Referenz
Eis	183	$< 5 \cdot 10^{-5}$	Kenner <i>et al.</i> 1993
Eis	201	$\leq 7 \cdot 10^{-4}$	Hanson und Ravishankara 1992b
NaCl(0,1 w%)/Eis	233	$< 0,0019$	Huff und Abbatt 2000

NaCl(1 w%)/Eis	233	< 0,0010	Huff und Abbatt 2000
NaBr(0,01 w%)/Eis	233	0,011	Huff und Abbatt 2000
NaBr(5 w%)/Eis	233	0,098	Huff und Abbatt 2000
NaBr/Eis	≤ 245	$(4\pm 2)\cdot 10^{-4}$	De Haan und Birks 1997
NaBr/Eis	≥ 247	$(7\pm 1)\cdot 10^{-3}$	De Haan und Birks 1997
NaCl/NaBr/Eis	233	< 0,0020	Huff und Abbatt 2000
NaCl/NaBr/Eis	248	0,0048	Huff und Abbatt 2000
konz. H ₂ SO ₄	180...298	nicht nachweisbar	Fairbrother und Somorjai 2000
10 ⁻³ M NaNO ₂	293	$6,5\cdot 10^{-5}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998

Der eutektische Punkt von NaBr liegt bei 245 K, somit ist die Phase der Oberfläche die Begründung für den Sprung an Reaktivität (De Haan und Birks 1997).

Huff und Abbatt (2000) untersuchten die Wechselwirkung von Cl₂ mit halogenid-dotiertem Eis. Entscheidend für die Größe des Aufnahmekoeffizienten war das Substrat. Die Wechselwirkung ist reaktiv. Die Temperaturabhängigkeit bei dem gemischten Halogenid wird auf die oberhalb des eutektischen Punktes (Na Br 245 K, De Haan und Birks 1997) veränderte Oberfläche zurückgeführt. Der pH-Wert betrug jeweils 7. γ stieg bis 3 w% mit zunehmender Bromidbedeckung. Darüber wird ein konstanter Wert beibehalten.

7.19 HCl

Interessant sind die Langmuir-Adsorptionskonstanten, bestimmt durch Datenextraktion von Henson *et al.* (1996): Eis: $K_L = 6,0\cdot 10^5 \text{ Torr}^{-1}$, SAT: $K_L = 1,0\cdot 10^2 \text{ Torr}^{-1}$, NAT: $K_L = 1,4\cdot 10^3 \text{ Torr}^{-1}$. Es ist jedoch nicht nachvollziehbar, wie sie die Werte aus den angegebenen Literaturstellen extrahiert haben.

Für c_{diff} wurde $7.8\pm 0.3\text{e-}8 \text{ cm}^2\text{cP}/(\text{K}\cdot\text{s})$ erhalten. (Klassen *et al.* 1998). Sie stellten fest, daß die Diffusion hauptsächlich durch die Viskosität der Lösung beeinflusst wird. Unter atmosphärischen Bedingungen ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 5\cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ bei ca. 16 km bzw. $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2\cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ bei ca. 22 km (WMO 1985)) bleiben die Diffusionskonstanten im Größenordnungsbereich um $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, da sich einerseits die Temperatur und andererseits der H₂SO₄-Anteil erniedrigen, was auf D_l einen gegenläufigen Einfluss hat und sich somit kompensiert.

Die Werte für die Henry-Konstante, die in der Literatur zu finden sind, gehen stark auseinander. So parametrisieren Luo *et al.* (1994) sowohl die Diffusion als auch die Löslichkeit in verschiedenen konzentrierten Schwefelsäurelösungen in Abhängigkeit von Zeit, Konzentration und Temperatur und erhalten damit Werte, die für Modellrechnungen der Atmosphäre anwendbar sind (Bereich von $10^5\text{...}10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ für 190...200 K).

Tabelle 7-19: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von HCl

	Substrat	T [K]	Wert	Referenz
γ_{ss}	Eisfilm	110	$\leq 4\cdot 10^{-4}$	Barone <i>et al.</i> 1999
γ	Eis (trockene Adsorption)	190	0,34	Flückiger <i>et al.</i> 1998
γ	Eis (nasse Adsorption)	190	0,31	Flückiger <i>et al.</i> 1998

γ	Eis	191	$\geq 0,3$	Hanson, Ravishankara 1992a
α	Eis	195	~ 1	Leu 1988a
γ	Eis (trockene Adsorption)	200	0,26	Flückiger <i>et al.</i> 1998
γ	Eis (trockene Adsorption)	210	0,22	Flückiger <i>et al.</i> 1998
γ	Eis (nasse Adsorption)	210	0,13	Flückiger <i>et al.</i> 1998
γ	Eis	211	$\geq 0,3$	Hanson, Ravishankara 1992a
γ	Wasser	274	$0,177 \pm 0,02$	Van Doren <i>et al.</i> 1990
γ	Wasser	281	0,13	Schweitzer <i>et al.</i> 2000
γ	Wasser	283	0,15	Watson <i>et al.</i> 1990
γ	Wasser	283	$0,135 \pm 0,02$	Van Doren <i>et al.</i> 1990
γ	Wasser	294	$0,064 \pm 0,012$	Van Doren <i>et al.</i> 1990
γ	Wasser	295	$(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	Kirchner <i>et al.</i> 1990
γ	NaCl	298	$3 \cdot 10^{-2}$	Fenter <i>et al.</i> 1994
γ_0	NAT	191	$\geq 0,3$	Hanson, Ravishankara 1992a
γ	NAT	196	$2 \cdot 10^{-5}$	Leu <i>et al.</i> 1991
γ	45 w% HNO ₃	196	$6 \cdot 10^{-3}$	Leu <i>et al.</i> 1991
γ	NAT	202		Abbatt und Molina 1992a
γ_{ss}	65% H ₂ SO ₄	210	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988a
γ_{ss}	70% H ₂ SO ₄	220	$2,6 \cdot 10^{-4}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988a
γ_{ss}	75% H ₂ SO ₄	230	$\geq 9,0 \cdot 10^{-6}$	Tolbert <i>et al.</i> 1988a
γ	60 % H ₂ SO ₄		$(5 \dots 7) \cdot 10^{-4}$	Atkinson <i>et al.</i> 1996 Ref Data
γ	HONO-dotierte 61...72 % H ₂ SO ₄	207...223	$0,017 \pm 0,004$	Zhang <i>et al.</i> 1996
γ	HONO auf 60 % H ₂ SO ₄	220...265	$(2,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	Fenter und Rossi 1996
γ	NO ⁺ (HSO ₄ ⁻)-Lösung	273	$< 2 \cdot 10^{-4}$	Fenter und Rossi 1996
γ	NO ⁺ (HSO ₄ ⁻)-Kristalle	273	0,1	Fenter und Rossi 1996

Wechselwirkung von HCl mit wässrigen Lösungen/Eis

Laut Kirchner *et al.* (1990) ist der Prozess irreversibel durch den hohen Henry-Koeffizienten und die kurze Kontaktzeit.

HCl diffundiert gut in Eis und steht so für Reaktionen zur Verfügung (Molina *et al.* 1987, zitiert in Tolbert *et al.* 1988)

Barone *et al.* (1999) untersuchten die Wechselwirkung zwischen HCl und Eis unter großer Variabilität an Bedingungen. So führte die Aufnahme von HCl bei niedrigen Temperaturen zu einer Sättigung, die auf kinetische Kontrolle durch die Anzahl der reaktiven Fehlstellen des Eisgitters schließen ließ, da amorphe Oberflächen mehr HCl aufnehmen können als

kristalline. Bei Temperaturen über $T = 185$ K ist die Aufnahme abhängig vom HCl-Partialdruck, jedoch gibt es eine Grenze, $p_{\text{HCl}} = 1,30 \cdot 10^{-7} \cdot 1,65 \cdot 10^5 \cdot \exp(-4,81 \cdot 1000/T)$ (Abbatt *et al.* 1992b), ab der unlimitierte Aufnahme möglich ist.

Fenter und Rossi (1996) untersuchen die Reaktion von HCl mit HONO auf H_2SO_4 in parallelem Fluss. Die Anwesenheit von HONO erhöht die Aufnahmekapazität, was durch den reaktiven Aufnahmekoeffizienten beschrieben wird. Zur experimentellen Überprüfung wurde der HONO-Zufluss dabei auch unterbrochen. Bei den Untersuchungen auf Schwefelsäure mit $x > 65$ % erfolgt keine Erhöhung der Aufnahme. Für $x = 65$ % erhielten sie bei $T = 225$ K einen Aufnahmekoeffizienten von $\gamma = (6 \pm 1) \cdot 10^{-4}$. Die höchste Aufnahme mit $\gamma = 2,7 \cdot 10^{-3}$ wurde bei gleichzeitigem HCl- und HONO-Zufluss auf HONO-gesättigter Oberfläche bei 60 % und 230 K, beobachtet, wovon der reaktive Anteil auf $\gamma_{\text{R}} = 2,1 \cdot 10^{-3}$ geschätzt wird. Ansonsten liegen alle Werte im Bereich von 10^{-4} . Auf Eis jedoch wird die HCl-Aufnahme durch HONO nicht beeinflusst.

Van Doren *et al.* (1990) korrigieren ihre Messwerte um den Gasphasentransportterm mit dem Term $-1/2$. Unter Annahme von $K_{\text{H}} = 1 \text{ M atm}^{-1}$ und $D_{\text{l}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ergibt sich für $k_{\text{rxn}} > 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, wobei eine Diffusionskontrolle für die Dissoziation von HCl nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Wechselwirkung zwischen einem Molekül HCl und einem Wassertetramer wurde in ab initio-Rechnungen von Geiger *et al.* (1998) zu -26 kJ mol^{-1} bestimmt.

Chu *et al.* (1993) erhalten unter Annahme der gleichen Aktivierungsenergie für die Diffusion in Eis wie H_2O einen Diffusionskoeffizienten von $10^{-10} \dots 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 188 K. Genauer eingengt wird der Wert durch eine Angabe von Barnaal und Slotfeldt-Ellingsen (1983), die bei 258 K $D_{\text{l}} = 4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ angeben, woraus unter Annahme gleicher T -Abhängigkeit bei 188 K $D_{\text{l}} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ erhalten wird. Die HCl-Moleküle diffundieren so langsam, dass sie überwiegend an der Oberfläche zu finden sind. Es wird eine schwache Abhängigkeit von der Schichtdicke erkannt. So wird auch die negative Temperaturabhängigkeit als ein Effekt unterschiedlicher verfügbarer Oberfläche gedeutet. Die Druckabhängigkeit wird mit einem Faktor 1,8 angegeben. Dies bedeutet, dass die HCl-Moleküle auf der Oberfläche dissoziieren.

Schweitzer *et al.* (2000) geben als thermodynamische Größen $\Delta H = (-30 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S = (-123 \pm 20) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ an, wobei sie auf die Unterscheidung zwischen physikalischer und effektiver Henry-Konstante hinweisen.

Flückiger *et al.* (1998) führten Experimente in verschiedenen Konzentrationsbereichen durch, die entweder, bei geringen Dosen, zu „trockener“ Adsorption (resultierend in quasi-flüssiger Schicht) oder für höheren HCl-Gehalt zur Bildung einer flüssigen Lösung führten. Sie erhalten dafür jeweils negative Aktivierungsenergien von $-7,4$ bzw. $-13,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dabei können mit zunehmender Temperatur 10...80 % der HCl-Moleküle wieder desorbieren, insgesamt handelt es sich dennoch um einen irreversiblen Prozess. Die Kinetik der Aufnahme ist abhängig von der HCl-Menge, die bei einem Puls zugeführt wird. Der Adsorptionsprozess bei Bildung der quasi-flüssigen Schicht verläuft stets schneller. Die Desorption nimmt mit Temperaturerhöhung leicht zu und mündet in Raten von $2,7 \dots 10,2 \text{ Moleküle s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ bei $T = 190 \dots 210 \text{ K}$. Für die Desorption wurde eine positive Aktivierungsenergie von $E_{\text{a}} = 21 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt. Die Geschwindigkeit, mit der Moleküle von der Oberfläche in das Volumen transportiert werden, beträgt $10^{12} \dots 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ und

kann im Experiment nicht Einfluss auf den Adsorptionsprozess nehmen, wohl aber in der Atmosphäre aufgrund der längeren Kontaktzeiten und der geringeren HCl-Partialdrücke.

Hanson und Ravishankara (1992a) deuten die Aufnahme als physikalische Adsorption, da keine Gasphasenprodukte nachgewiesen werden. Es ist keine Abhängigkeit von der Schichtdicke zu beobachten, das Material ist also unporös. Der Sättigungswert wird nur bei kleinen Konzentrationen erhalten. Die Aufnahme ist nicht vollständig reversibel, da die Oberfläche verändert wird und nicht alles HCl evaporiert. Diffusion in das Volumen ist so langsam, dass nahezu alle Moleküle an der Oberfläche verbleiben. ($D \sim 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Es wird ein Langmuir-Koeffizient $K_L \sim 10^7 \text{ atm}^{-1}$ erhalten. Bei höheren Konzentrationen von $c_g \sim 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ tritt keine Sättigung mehr auf und es wird ein Aufnahmekoeffizient $\gamma > 0,3$ erhalten. Dies wird auf eine Änderung der Oberfläche zurückgeführt.

Wechselwirkung von HCl mit NAT

Abbatt und Molina (1992a) beobachten eine vom HCl-Partialdruck abhängige Aufnahme. Für niedrige Drücke ist die Adsorption gering (< 1 Monolage, 10^{13} cm^{-2}) und reversibel, für höhere wird sie um zwei Größenordnungen stärker ($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) und irreversibel. Dies Verhalten in den gleichen Dimensionen wird auch durch den H_2O -Partialdruck hervorgerufen.

Chu *et al.* (1993) beobachten, dass mit zunehmendem HNO_3 -Anteil am Eisfilm die Desorption stärker als die Adsorption wird und zu einer Netto-Aufnahme $\gamma = 0$ führt, sofern das Druckverhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ nur noch 290 beträgt.

Leu *et al.* (1991) erhalten als Aufnahmekoeffizienten stark konzentrationsabhängige Werte, die mit zunehmendem HNO_3 -Anteil auf der festen Substanz abnehmen. Des Weiteren versuchen sie noch, um interne Oberfläche zu korrigieren, aber dieses Modell ist nicht vollständig konsistent, so dass dem Wert hier nicht zu große Wichtigkeit beigemessen wird. γ_g ist der um die Gasphasendiffusion korrigierte Wert zu Beginn des Experiments.

Wechselwirkung von HCl mit Schwefelsäureoberflächen

Eine Literaturlaufstellung für D_l bei 60 w%, 228 K findet sich bei Klassen *et al.* (1998):

$D_l [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$	Referenz
$2,4 \cdot 10^{-7}$	Klassen <i>et al.</i> 1998
$2,3 \cdot 10^{-7}$	Williams <i>et al.</i> 1993
$2,2 \cdot 10^{-6}$	Watson <i>et al.</i> 1990.*
$1,8 \cdot 10^{-7}$	Luo <i>et al.</i> 1994
$0,8 \cdot 10^{-7}$	Hanson und Ravishankara 1993b

*: Watson geht von falscher Extrapolation für die Viskosität aus.

Williams *et al.* (1994) bestimmten die Löslichkeit: $\ln K_H = \frac{-\Delta H_{\text{sol}}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{sol}}}{R}$ für 50, 55 und 60 % H_2SO_4 zu $\Delta H_{\text{sol}} = -48, -44$ bzw. 42 kJ mol^{-1} und $\Delta S_{\text{sol}} = -126 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Tolbert *et al.* (1988a) geben Untergrenzen für γ an, wobei der Wert für $x = 75$ w% bei größerer Öffnung der Knudsenzelle auch eine Größenordnung höher lag. Ihre Deutung ist, dass es sich um eine diffusionslimitierte Aufnahme handelt. Es wurden nur minimale Anteile an HCl in der Gasphase wieder gefunden.

Zhang *et al.* (1994) untersuchten nur die Gesamtbedeckung an HCl. Bei geringen Dampfdrücken ist die Aufnahme reversibel, oberhalb von $2 \cdot 10^{-5}$ mbar Partialdruck wird die Aufnahme irreversibel. Dies wird auf eine Änderung in der thermodynamischen Beschaffenheit der Oberfläche zurückgeführt. Mit steigendem H_2O - und HCl-Partialdruck sowie abnehmender Temperatur steigt die Kapazität für HCl bis hin zum Wert auf reinem Eis.

Zhang *et al.* (1996) untersuchten die reaktive Aufnahme von HCl auf mit HONO dotierter Schwefelsäure. Es bildet sich NOCl, irreversibel und zeitunabhängig sowie auch unabhängig von Temperatur oder Konzentration. Jedoch kann das Minimum bei 65 % auch auf gegenläufige Effekte hindeuten: Die Löslichkeit von HCl steigt mit abnehmender Temperatur (entsprechend abnehmender Konzentration, sofern, wie hier, p_{H_2O} , konstant gehalten wird.) Nach ihrer Deutung reagiert HCl in verdünnter Lösung mit dem hydrierten Nitrosonium-Ion H_2ONO^+ , in konzentrierter jedoch mit der Nitrosyl-Schwefelsäure $NO^+HSO_4^-$. Die Reaktion findet nahe der Oberfläche statt, denn $K_H \sim 100 \text{ M atm}^{-1}$ in 70 % bei 220 K, somit folgt $k \sim 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, woraus sich als diffusoreaktive Länge $2 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$ ergibt.

Behr *et al.* (2001) messen Austauschkoefizienten f_{exch} als Anteil der Teilchen, die nach Auftreffen eines Molekularstrahls von HCl lange genug auf der Oberfläche verbleiben, um thermisch zu equilibrieren. Da jedoch eine Korrektur um die Teilchen erfolgt, die in der Lösung verbleiben und möglicherweise abreagieren, ist ein direkter Vergleich mit Größen des Haft- oder Aufnahmekoefizienten nicht möglich. Mit zunehmender Wasseraktivität bzw. abnehmendem Säuregehalt steigt der Austauschkoefizient von 0,24 auf 0,72 für $x_{H_2SO_4} = 70,5 \dots 52,5$ %.

Hanson und Ravishankara (1993b) untersuchen sowohl die Löslichkeit von HCl als auch die Diffusivität in flüssiger Schwefelsäure als auch die Reaktion mit HOCl. Sie erhalten für stratosphärische Bedingungen die Abhängigkeit von den entsprechenden Variablen zu

$$\log K_H^* = 15,365 - 0,17508 \text{ w\%} \cdot \text{ und } D_1(50 \text{ w\%}) = 10^{3,641 - 2397/T}.$$

Die Reaktion zwischen HCl und HOCl wird mit $k^{II} = 1,6 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 200...220 K und ~ 60 w% angegeben. Eigen und Kustin (1962) ermittelten für 293 K in verdünnten Lösungen einen um den Faktor 10 niedrigeren Wert, was aber konsistent mit einem säurekatalysierten Mechanismus ist.

Nach Hanson und Ravishankara (1994) beträgt die effektive Henry-Konstante K_H^* für HCl

$$K_H^* = \exp\left(\frac{6250}{T - 10,414}\right) \cdot (a_{H_2O})^{3,49}$$

Hanson (1998) aktualisierte diesen Wert noch einmal, indem er verschiedene Messungen auch anderer Autoren analysierte und eine Anpassung über diese Experimente machte zu

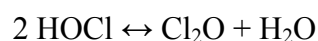
$$K_H^* = \exp\left(c_0 + \frac{d_0 + d_1 \cdot X}{T}\right) \cdot (e_0 + e_1 \cdot X + e_2 \cdot X^2)$$

mit $X = \text{Molanteil } H_2SO_4$ und den Werten $c_0 = -9,021$, $d_0 = 6922$, $d_1 = -9800$, $e_0 = 0,363$, $e_1 = -2,616$, $e_2 = 4,995$.

γ nimmt in den Studien von Watson *et al.* (1990) mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration von 0,15 auf $<10^{-2}$ ab, was auf die Löslichkeitsabnahme zurückgeführt wird. Die größte Änderung erfolgt zwischen 40 und 60 w%. Als Grund wird die pH-Abhängigkeit angegeben. Es wird gerechnet mit $K_H \cdot K_a = 3 \cdot 10^8 \text{ (mol L}^{-1})^2 \text{ atm}^{-1}$ (203 K) von Tolbert *et al.* (1988a) bzw. mit $9,8 \cdot 10^6 \text{ (mol L}^{-1})^2 \text{ atm}^{-1}$ bei 283 K nach Brimblecomb und Clegg (1988). Eine Extrapolation der Werte bei Zimmertemperatur zu der Tolbert-Untersuchung misslingt, da der Konzentrationseinfluss nicht berücksichtigt wird und eine Annahme für die Diffusion in einem unterkühlten Tropfen gemacht wird, was nicht unbedingt gerechtfertigt sein muss.

7.20 HOCl

Hypochlorige Säure, HOCl, ist das Hauptprodukt der Wechselwirkung von ClONO_2 mit Eis. Insofern ist das Aufnahmeverhalten zu kennen wichtig für die Interpretation der Untersuchungen von Chlornitrat. Es herrscht ein Gleichgewicht zwischen HOCl und seinen Dissoziationsprodukten



mit $\Delta H_r^0 = -4,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. (Wagman *et al.* 1982)

Hanson und Ravishankara (1993b) erhalten bei Zimmertemperatur $K_H = 900 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ mit einer Temperaturabhängigkeit von $\Delta H_{\text{sol}} = -50 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tabelle 7-20: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von HOCl

	Substrat	T [K]	Wert	Referenz
γ_0	Eis	191	$\geq 0,3$	Hanson und Ravishankara 1992a
γ	Eis	> 173	nicht nachweisbar	Oppliger <i>et al.</i> 1997
γ	Eis + HCl	160...200	0,15	Oppliger <i>et al.</i> 1997
γ_g	Eis + HCl	188	$0,34 \pm 0,2$	Chu <i>et al.</i> 1993a
γ_t	Eis + HCl	188	$0,13 \pm 0,08$	Chu <i>et al.</i> 1993a
γ	Eis + HCl	195	$0,24^{+0,5}_{-0,15}$	Abbatt und Molina 1992
γ	Eis + HCl	202	$0,16 \pm 0,10$	Abbatt und Molina 1992
γ	Eis + HCl	200	$> 0,3$	Hanson und Ravishankara 1992a
γ	NaCl(0,1 w%)/Eis	233	$< 0,0047$	Huff und Abbatt 2000
γ	NaCl(1 w%)/Eis	233	$< 0,0042$	Huff und Abbatt 2000
γ	NaBr(0,1 w%)/Eis, pH 2	233	0,051	Huff und Abbatt 2000
γ	NaBr(0,1 w%)/Eis, pH 4	233	0,011	Huff und Abbatt 2000
γ	NaBr(0,1 w%)/Eis, pH 7	233	0,017	Huff und Abbatt 2000
γ	NaBr(0,1 w%)/Eis, pH 10	233	0,014	Huff und Abbatt 2000
γ	NaBr(1 w%)/Eis	233	0,019	Huff und Abbatt 2000
γ	NaCl/NaBr/Eis	233	$< 0,0042$	Huff und Abbatt 2000

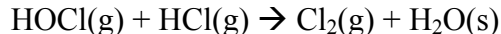
γ	NaCl/NaBr/Eis	248	0,013	Huff und Abbatt 2000
γ	NAT	191	$< 10^{-3}$	Hanson und Ravishankara 1992a
γ	NAT	211	$< 10^{-3}$	Hanson und Ravishankara 1992a
γ	NAT + HCl	200	$\sim 0,1$	Hanson und Ravishankara 1992a
γ	NAT + HCl	202	0,002...0,17	Abbatt und Molina 1992
γ	NAT + HCl	195	$> 0,1$	Abbatt und Molina 1992
γ	NAT + HCl	202	0,002...0,17	Abbatt und Molina 1992

Wechselwirkung von HOCl mit wässrigen Lösungen/Eis

Berland *et al.* (1997) berechneten die Adsorptionsenergie von HOCl zu $-58,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Abbatt und Molina (1992) erhalten für $T = 195 \dots 202 \text{ K}$ einen Wert $\Delta H_{\text{ads}} = -43,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Die Wechselwirkung zwischen einem Molekül HOCl und einem Wassertetramer wurde in ab initio-Rechnungen von Geiger *et al.* (1998) zu -37 kJ mol^{-1} bestimmt. In anderen Arbeiten finden sich leicht höhere Werte: $-44 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Abbatt und Molina 1992) bzw. $-58 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei Hanson und Ravishankara (1992).

Die Korrektur bei Chu *et al.* (1993a) bezieht sich auf einen Effektivitätsparameter, der jedoch im Text nicht näher erklärt ist. Somit ist das korrigierte Ergebnis mit Vorsicht zu genießen. Die Aufnahme ist nahezu unabhängig von den Partialdrücken von HOCl und HCl.



Abbatt und Molina untersuchen die Reaktion von HOCl und HCl bei Überschussdrücken von HCl (die jedoch nicht zur Bildung eines Flüssigfilms auf der Oberfläche führen) und erhalten auf NAT eine starke Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck. Ist dieser so hoch wie auf Eis (bei 202 K $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$), so entspricht der Wert dem auf Eis. Auf HNO_3 -reicher NAT liegt er zwei Größenordnungen darunter. Bei 195 K sind alle Untersuchungen $\gamma > 0,1$. Auf reinem Eis ist die Reaktionswahrscheinlichkeit unabhängig von den jeweiligen Drücken. Es wird gefolgert, dass die Hydrolyse von ClONO_2 auf Eis über diesen Folgeschritt laufen kann, auf NAT ist es jedoch unwahrscheinlich, sondern es wird ein möglicherweise ionischer Mechanismus bevorzugt (Abbatt und Molina 1992a).

Oppliger *et al.* (1997) können keine Aufnahme von HOCl auf reiner Eisoberfläche oberhalb von $T = 173 \text{ K}$ beobachten, darunter setzt Kondensation ein. In gepulsten Experimenten wird jedoch eine Bedeckung kleiner 5 % einer Monolage nachgewiesen.

Huff und Abbatt (2000) beobachten eine pH-Abhängigkeit insofern, dass die Aufnahme bei pH 0,2 nach einem anderen Mechanismus zu erfolgen scheint. Bei höheren pH-Werten bleibt γ nahezu gleich. Die Aufnahme auf Bromid-dotiertem Eis erfolgt unabhängig von der Bedeckung.

Wechselwirkung von HOCl mit Schwefelsäureoberflächen

Hanson und Ravishankara (1991a) erhielten für die Reaktion $\text{HOCl} + \text{HCl}$ in/auf Schwefelsäure eine Geschwindigkeitskonstante $k \sim 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und für die Löslichkeit in 40...60 % H_2SO_4 bei 200 K $K_{\text{H}} \sim 10^4 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$.

Die von Huthwelker *et al.* (1995) parametrisierten Werte für die Löslichkeit müssen nach Donaldson *et al.* (1997) für hohe Konzentrationen an Schwefelsäure um einen Faktor $(1+1,052 \cdot \exp(0,273 \cdot (w\%-65,66)))$ erhöht werden. Die Parametrisierung erfolgte gemäß Oberflächenreaktions-Formulierung des Widerstandsmodells. Es wurden Terme für K_H und D_l vorausgesetzt und daraus die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von $\text{HOCl} + \text{HCl}$ bestimmt. Sie erhalten eine Aktivierungsenergie von $\sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Sie erhielten für K_H bei 250 K folgende Messwerte:

x [w%]	K_H [M atm ⁻¹]	D_l [$10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$] (Huthwelker <i>et al.</i> 1995)
52	2500	7,9
62,5	1100	4,9
65	1100	4,2
67	900	3,6
70	1000	k.A.

Bei 220 K wurde nur $K_H \cdot \sqrt{D_l}$ erhalten zu 7,1, 2,7 und 0,9 mol L⁻¹ atm⁻¹ cm s^{-0,5} bei 60, 67 bzw. 75 w%. Die Gesamtparametrisierung stellen sie folgendermaßen dar: $\alpha = 1$, $D_l = 9 \cdot 10^{-9}$ bei stratosphärischen Bedingungen. Eine Variation der Größen ist jedoch unerheblich für den Aufnahmeprozess, $k^{\text{II}} = \exp(2,303 \cdot (6,08 - 1050 \cdot T + 0,747 w\%))$ für $w\% \geq 65 \%$.

Hanson und Ravishankara (1993b) erhielten Henry-Koeffizienten, die mit zunehmender Säurekonzentration immens abnahmen. Es wurden Werte zwischen $10^7 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ (Wasser, 200 K) und $< 10^4 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ (230 K, 59 w%) erhalten, wobei keine exakte Quantifizierung erfolgte.

Nach Klassen *et al.* (1998) beträgt $c_{\text{diff}} = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 (\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}) \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

7.21 ClO

Tabelle 7-21: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von ClO

Substrat	T [K]	γ	Referenz
Eis	213	$< 10^{-4}$	Abbatt 1996
Eis	195	$> 0,3$	Leu <i>et al.</i> 1988
Eis	183	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	Kenner <i>et al.</i> 1993
NAT	183	$(8 \pm 4) \cdot 10^{-5}$	Kenner <i>et al.</i> 1993
60...70 % H ₂ SO ₄	213	$< 10^{-4}$	Abbatt 1996
75 % H ₂ SO ₄ /25 % H ₂ O	190	0,008	Martin <i>et al.</i> 1980
80 % H ₂ SO ₄	240	$2 \cdot 10^{-4}$	Martin <i>et al.</i> 1980
Pyrex	213	$< 10^{-4}$	Abbatt 1996
Pyrex	183	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	Kenner <i>et al.</i> 1993
Pyrex	295	$< 1,8 \cdot 10^{-5}$	Kenner <i>et al.</i> 1993

Wechselwirkung von ClO mit wässrigen Lösungen/Eis

Abbatt (1996) führt den Unterschied auf die Studie von Leu (1988) darauf zurück, dass jener ClO aus Substanzen erzeugt hat (ClOCl bzw. OCIO und Cl), die reaktiv gegenüber Eis sind und somit die Aufnahme erhöht haben können.

Wechselwirkung von ClO mit Schwefelsäureoberflächen

Martin *et al.* (1980) parametrisieren die Aufnahme gemäß $\ln \gamma = -9,36 + (3,22 \pm 1,34) \cdot (1000/T - 3,84)$.

7.22 HBr

Tabelle 7-22: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von HBr auf wässrigen Lösungen/Eis

Substrat	T [K]	γ	Referenz
Eis	80...130	$1 \pm 0,05$	Rieley <i>et al.</i> 1995
Eis	140	$0,61 \pm 0,06$	Hudson <i>et al.</i> 2001
Eis	185	0,02	Barone <i>et al.</i> 1999
Eis	190	$0,32 \pm 12$	Seisel und Rossi 1997
Eis	190	0,33	Flückiger <i>et al.</i> 1998
Eis	210	0,23	Flückiger <i>et al.</i> 1998
Eis	200	$> 0,3$	Hanson und Ravishankara 1992b
Eis	210	0,02	Barone <i>et al.</i> 1999
Eis	< 212	0,1	Percival <i>et al.</i> 1999
Eis	> 212	$0,03 \pm 0,005$	Percival <i>et al.</i> 1999
Eis + Cl ₂	200	$\sim 0,2$	Hanson und Ravishankara 1992b
Wasser	262	0,16	Schweitzer <i>et al.</i> 2000
Wasser	281	0,068	Schweitzer <i>et al.</i> 2000
HBr + HOBr	228	$0,12 \pm 0,03$	Abbatt 1994
HBr + NaNO ₃	296	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	Leu <i>et al.</i> 1997

Wechselwirkung von HBr mit wässrigen Lösungen/Eis

Die Wechselwirkung von HBr mit Eis wurde von Barone über einen weiten Bereich an Bedingungen untersucht. Bei 110 K ist die Aufnahme zeitabhängig und nimmt nach starker Wechselwirkung zu Beginn der Exposition auf einen quasi-stationären Wert ab. Zwischen 185 und 210 K ist die Aufnahme unabhängig von Zeit und Konzentration. Jedoch kann mit der benutzten Apparatur nur ein maximaler Aufnahmekoeffizient von 0,02 gemessen werden, der noch nicht sehr aussagekräftig ist. Es lässt sich jedoch festhalten, dass die Aufnahme von HBr ein wesentlicher Prozess für die Chemie der Atmosphäre sein kann.

Nach Schweitzer *et al.* (2000) darf die Dissoziation für K_H nicht vernachlässigt werden.

Die Diffusion in Eis ist sehr langsam mit $D_{\text{Eis}} \sim 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Chu und Heron 1995, Flückiger *et al.* 1998).

Schweitzer *et al.* (2000) erhalten für die Aufnahme von HBr auf Wasser $\Delta H = (-42 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$ und die Entropie $\Delta S = (-174 \pm 32) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Der negative Wert für die Entropie besagt, dass die Ordnung durch den Adsorptionsprozess zunimmt. Pickering postulierte schon 1893 stabile HBr-Hydratverbindungen.

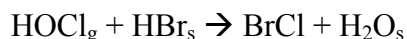
Percival *et al.* (1999) erklären das sich um 210 K verändernde Aufnahmeverhalten bei ansonsten gleichen Bedingungen mit der erhöhten Porosität und damit vergrößerten Eisoberfläche. Die erhaltenen Aufnahmekoeffizienten sind auf die geometrische Oberfläche normiert. D_g beträgt sowohl experimentell als auch in der Berechnung mittels Lennard-Jones-Potenzialen $200 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei $T = 200 \text{ K}$.

Die Diffusion von der Oberfläche in das Partikel kann nach Rieley *et al.* (1995) bei $T = 85 \text{ K}$ vernachlässigt werden, da sie keine Oberflächenenerneuerung nach Beendigung der HBr-Zufuhr und späterer Aufnahme des Experiments nachwiesen.

Chu und Heron (1995) führten Messungen bei 188 bzw. 195 K durch. Sie geben zwar ein Desorption/Aufnahmeverhältnis an, dieses jedoch hat keine kinetische Aussage, da die Desorption erst, nachdem die HBr-Zufuhr gestoppt wurde, gemessen wurde. Somit handelt es sich um einen thermodynamischen Prozess, der aussagt, wie viel HBr auf der Oberfläche verbleibt, wenn das Gleichgewicht durch Beendigung des HBr-Zulaufs verändert wird. Die Menge an aufgenommener Substanz wurde auf die geometrische Fläche bezogen. Sie machen jedoch bei einer Oberflächenbedeckung von mehr als 10^{15} Molekülen cm^{-2} keine Aussage über den Teilchenfluss, so dass dieser Wert nicht zu verarbeiten ist.

Flückiger *et al.* (1998) beobachten in einer Zeitskala von einigen Minuten keine Desorption und begründen dieses mit guter Löslichkeit. Es wird keine flüssige Schicht gebildet, sondern stabile Hydrate. Da die Diffusion in das Partikelvolumen sehr gering ist, wird dieser Transportprozess als Grund für den geringen Dampfdruck ausgeschlossen. Nach ihren Berechnungen wandern $5 \cdot 10^{12}$ Moleküle $\text{s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ in das Partikelvolumen, was sehr gering im Verhältnis zu der Oberflächenbelegung von über 10^{15} cm^{-2} ist, die von allen Experimentatoren angegeben wird.

Für HBr wurden auch einige Reaktionen an der Oberfläche untersucht. So nennen Chu und Heron die Reaktion von



sowie $\text{HOBr}_g + \text{HBr}_s \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}_s$

Des Weiteren wurden auch die Reaktionen mit N_2O_5 , Cl_2 , ClONO_2 , BrCl als heterogene Abbauprozesse in Betracht gezogen (Hanson und Ravishankara 1992b) und für diese Reaktionswahrscheinlichkeiten angegeben.

Nach Hudson *et al.* (2001) nehmen aufgrund erhöhter Diffusion im Festkörper im Bereich $T = 100 \dots 140 \text{ K}$ die Aufnahmekoeffizienten von HBr auf Eis zu. Für HCl macht dies einen Unterschied um Größenordnungen aus, selbiges wird auch für HBr angenommen. Zwar wird bei 100 K insgesamt mehr HBr aufgenommen; dies sättigt jedoch die Oberfläche.

Wechselwirkung von HBr mit Schwefelsäureoberflächen

Behr *et al.* (2001) messen Austauschkoefizienten f_{exch} als Anteil der Teilchen, die nach Auftreffen eines Molekularstrahls von HBr lange genug auf der Oberfläche verbleiben, um thermisch zu equilibrieren. Da jedoch eine Korrektur um die Teilchen erfolgt, die in der Lösung verbleiben und möglicherweise abreagieren, ist ein direkter Vergleich mit den Größen α oder γ nicht möglich. Mit zunehmender Wasseraktivität bzw. abnehmendem Säuregehalt steigt der Koeffizient f_{exch} von 0,24 auf 0,9 für $x_{H_2SO_4} = 70,5 \dots 52,5 \%$.

Wechselwirkung von HBr mit sonstigen Oberflächen

Leu *et al.* (1997) untersuchten die reversible Reaktion von gasförmigem HBr mit $NaNO_3$ -Granulat bei Zimmertemperatur und stellten fest, dass sich die Aufnahme von HBr aus physikalischer Adsorption und chemischer Reaktion zusammensetzt. Den Hauptkorrekturanteil sahen sie jedoch in der Porosität und damit effektiven Oberfläche. Der in der angegebene Wert ist der wahre Aufnahmekoeffizienten, der ein Fünftel des auf die geometrische Oberfläche bezogenen γ -Wertes, beträgt. Die erhaltenen, ebenso auch die thermodynamischen Größen entsprechen den dort angegebenen theoretischen Berechnungen, haben jedoch keinen Vergleichswert für das System HBr und Eis.

7.23 HOBr

HOBr wird vor allem durch die heterogene Reaktion von $BrONO_2$ mit wässrigen Oberflächen gebildet, so dass es wichtig ist, sein Aufnahmeverhalten zu kennen, um die Reservoirsubstanz Bromnitrat interpretieren zu können.

Tabelle 7-23: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von HOBr auf verschiedenen Oberflächen

	Substrat (a [μm])	T [K]	Wert	Referenz
γ_0	Eis	180	0,4	Chaix <i>et al.</i> 2000
γ_0	Eis	185	0,33	Chaix <i>et al.</i> 2000
γ_{ss}	Eis	185	0,2	Chaix <i>et al.</i> 2000
γ_0	Eis	190	0,16	Chaix <i>et al.</i> 2000
γ_{ss}	Eis	190	0,09	Chaix <i>et al.</i> 2000
γ_0	Eis	200	$0,045 \pm 0,005$	Chaix <i>et al.</i> 2000
γ_{ss}	Eis	200	$0,035 \pm 0,005$	Chaix <i>et al.</i> 2000
γ_{ss}	Eis	210	0,02	Chaix <i>et al.</i> 2000
γ_0	Eis	200	0,15	Allanic <i>et al.</i> 1997
γ_0	Eis	210	0,015	Allanic <i>et al.</i> 1997
γ_0	Eis	190	0,27	Allanic <i>et al.</i> 1997
γ	Eis	190	0,11	Chu und Chu 1999
γ	Eis	218	$7 \cdot 10^{-3}$	Chu und Chu 1999
γ	Eis	223	$2 \cdot 10^{-3}$	Chu und Chu 1999

γ	Eis	239	$6 \cdot 10^{-4}$	Chu und Chu 1999
γ	Eis	228	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Abbatt 1994
γ	Eis + HCl	180	0,40	Chaix <i>et al.</i> 2000
γ	Eis + HCl	195	0,38	Chaix <i>et al.</i> 2000
γ	Eis + HCl	210	0,14	Chaix <i>et al.</i> 2000
γ	Eis + HCl	215	0,08	Chaix <i>et al.</i> 2000
γ	Eis + HCl	190	0,33	Allanic <i>et al.</i> 1997
γ	Eis + HCl	200	0,23	Allanic <i>et al.</i> 1997
γ	Eis + HCl	228	$0,25 \pm 0,1$	Abbatt 1994
γ	Eis + HBr	180	0,44	Chaix <i>et al.</i> 2000
γ	Eis + HBr	205	0,17	Chaix <i>et al.</i> 2000
γ	Eis + HBr	228	$0,12 \pm 0,03$	Abbatt 1994
γ	HI-dotiertes Eis	200	$0,40 \pm 0,02$	Allanic <i>et al.</i> 2000
γ	30 % NaCl-Eis	240	$(1,24 \pm 0,47) \cdot 10^{-3}$	Kirchner <i>et al.</i> 1997
γ	30 % NaBr-Eis	240	$(3,27 \pm 0,48) \cdot 10^{-3}$	Kirchner <i>et al.</i> 1997
γ	(30 % NaCl+ 0,08% NaBr)-Eis	240	$(1,42 \pm 0,17) \cdot 10^{-3}$	Kirchner <i>et al.</i> 1997
γ	(1...30) % HBr-Eis	240	<0,15	Kirchner <i>et al.</i> 1997
α	Wasser	274	> 0,01	Fickert <i>et al.</i> 1999
γ	4...5 M NaCl, gepuffert, (0,5...2,5)	298	> 0,2	Abbatt, Waschewsky 1998
γ	4...5 M NaCl, ungepuffert, (0,5...2,5)	298	$< 1,5 \cdot 10^{-3}$	Abbatt, Waschewsky 1998
γ	60 % H ₂ SO ₄	228	$\geq 0,06 \pm 0,02$	Abbatt 1994
γ	69,8 % H ₂ SO ₄	228	$1,3 \cdot 10^{-2}$	Abbatt 1995
γ	60% H ₂ SO ₄	210	$0,2^{+0,2}_{-0,2}$	Hanson und Ravi 1995
γ	Pyrex	228	$(2...8) \cdot 10^{-4}$	Abbatt 1994

Wechselwirkung von HOBr mit wässrigen Lösungen/Eis

Abbatt und Waschewsky (1998) ermittelten bzw. verwendeten die folgenden Größen:

$\text{HOBr} + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{BrCl} + \text{H}_2\text{O}$ $k^{\text{III}} > 5,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ in Wasser, $K_{\text{H}} > 1,9 \cdot 10^3 \text{ M atm}^{-1}$ und $D_l = 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Wert wird von HBr übernommen, aus Gray (1972)).

Der Aufnahmekoeffizient steigt mit zunehmender Aerosoloberfläche, ist aber durch die Reaktionen limitiert, da die Löslichkeit selbst zu gering ist.

Nach Abbatt (1994) ist die Aufnahme und Reaktivität unabhängig von der Konzentration des Reaktanden HX, sofern er im Überschuss vorliegt. Die Aufnahme wird nur insofern durch die Konzentration an HOBr beeinflusst, dass die Gasphasenreaktion und damit der

Abbau und der vermeintliche Aufnahmekoeffizient mit höherer Dichte zunimmt. Eine Desorption von HOBr wurde auch bei gestoppter Zufuhr nicht beobachtet.

Nach Allan *et al.* (1997) nehmen die Aufnahmekoeffizienten in der Knudsenzelle mit zunehmender Verweilzeit ab. Die Größenordnung von γ_0 liegt immer im hohen Bereich, sowohl bei gepulsten Experimenten als auch bei kontinuierlichen Flüssen. Die Aufnahme ist jedoch nicht reaktiv und es wird in keinem Experiment Br_2O erhalten. Sie beobachten keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit und auch keine Abhängigkeit vom Verfahren. Die Massenbilanz kann nicht geschlossen werden, so dass gefolgert wird, dass eine Diffusion von der Oberfläche in das Volumen hinein erfolgt. Dies bedeutet in Konsequenz, dass damit HOBr für Folgereaktionen mit anderen Substanzen wie z.B. HCl oder HBr zur Verfügung steht. Bei der Wechselwirkung mit Eis, welches mit HCl dotiert wurde, findet eine nahezu vollständige Umsetzung zu BrCl statt, solange noch HCl vorhanden ist. Anschließend wird die Aufnahme wieder nicht-reaktiv, d.h. es können keine Produkte in der Gasphase nachgewiesen werden. Die Abhängigkeit der Aufnahme von der Oberflächensättigung ist jedoch weniger ausgeprägt, was sich im Bereich einiger Sekunden durch eine geringere Zeit- (also Konzentrations-) Abhängigkeit ausdrückt.

Chaix *et al.* (2000) stellen bei der Aufnahme von HOBr auf purem Eis keine Abhängigkeit des Aufnahmeverhaltens von der Art des Eises fest. Es liegt eine Zeitabhängigkeit vor, bei der zunächst ein Anfangswert für γ erhalten wird, der bis etwa 20 Sekunden zu einem γ im stationären Gleichgewicht übergeht. Die Aufnahme ist unabhängig von der Flussrate an HOBr. Bei Dotierung der Oberfläche mit HNO_3 ist keine Veränderung des Aufnahmeverhaltens festzustellen, die Belegung mit einigen Monoschichten HCl bzw. HBr führt jedoch zu einem Anstieg des Aufnahmekoeffizienten um etwa eine Größenordnung. Dieses wird auf eine erhöhte Reaktivität dem Salz gegenüber zurückgeführt.

7.24 BrO

Tabelle 7-24: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von BrO

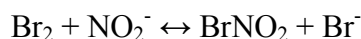
Substrat	T [K]	γ	Referenz
Eis	213	$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	Abbatt 1996
Eis + Na_2SO_3	213	$(1,9 \dots 20) \cdot 10^{-3}$	Abbatt 1996
NaCl-Lösung	253	$< 3 \cdot 10^{-3}$	Abbatt 1996
NaCl + 0,01 M Na_2SO_3	253	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	Abbatt 1996
60 % H_2SO_4	213	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-4}$	Abbatt 1996
70 % H_2SO_4	213	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-4}$	Abbatt 1996
Pyrex	213	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	Abbatt 1996
Halocarbon-Wachs	213	$< 10^{-4}$	Abbatt 1996

Nach Abbatt (1996) ist die Aufnahme unabhängig von der BrO-Konzentration. Es wird kinetisch keine Abreaktion zweiter Ordnung beobachtet, woraus errechnet wird, dass weniger als 1 % des Abbaus durch die Gasphasenrekombination hervorgerufen werden kann. In der Gasphase wird Br_2 nachgewiesen, was mit Rekombination auf der Oberfläche begründet wird. Eine Dotierung der Eisoberfläche mit Natriumsulfit ($0,1 \dots 1$) mol L^{-1} führt

zu erhöhter Wechselwirkung um mehr als eine Größenordnung. Auch auf NaCl führt die Dotierung mit (0,005...0,01 mol L⁻¹) Na₂SO₃ zu einer Erhöhung um mehr als eine Größenordnung. Der Aufnahmekoeffizient nimmt mit $c^{0,5}$ zu, was darauf hinweist, dass sich das Verhalten mit dem Reaktionsterm aus dem Widerstandsmodell erklären lässt, der sich hier auf die Reaktion von BrO mit Sulfid bezieht. Die Reaktion findet in der Flüssigphase statt- bei gleichzeitigem Fluss von SO₂ und BrO erfolgt kein Abbau.

7.25 BrNO₂

Nitrylbromid, BrNO₂, wird gebildet durch die heterogene Reaktion von Brom mit Nitrit-Lösungen oder die Wechselwirkung von N₂O₅ mit Bromid-Ionen (Frenzel *et al.* 1998)



Die Aktivierungsenergie für den unimolekularen Molekülzerfall beträgt $E_a = 89 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Frenzel *et al.* 1998), die Henry-Konstante modellieren sie zu $K_H = 0,3 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$.

Tabelle 7-25: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von BrNO₂

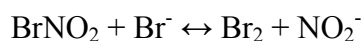
Substrat	T [K]	γ	Referenz
Wasser	275	$1,2 \cdot 10^{-6}$	Behnke <i>et al.</i> 1997
Wasser	275	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
Wasser	277	$(2,47 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
Wasser	293	$(2,7 \pm 0,52) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
Wasser	298	$(3,45 \pm 0,22) \cdot 10^{-6}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
Wasser	298	$3,4 \cdot 10^{-6}$	Behnke <i>et al.</i> 1997
0,5 M NaCl	278...293	$(12 \pm 2,5) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
0,5 M NaCl	291	$> 3,8 \cdot 10^{-5}$	Behnke <i>et al.</i> 1997
0,5 M NaCl	291	$> 3,8 \cdot 10^{-5}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-4}$ M NaBr	278	$(8,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-3}$ M NaBr	278	$(56,3 \pm 15,3) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-2}$ M NaBr	278	$(113,9 \pm 26,9) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
$(0,5 \dots 1) \cdot 10^{-2}$ M NaBr	291	$> 2,2 \cdot 10^{-5}$	Behnke <i>et al.</i> 1997
10^{-3} M HBr	291	$> 2,2 \cdot 10^{-5}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-3}$ M NaBr	291	$> 9 \cdot 10^{-5}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
0,05 M NaBr	291	$> 6,6 \cdot 10^{-4}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
0,01 M HBr	291	$> 9 \cdot 10^{-4}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-4}$ M NaBr	293	$(21,6 \pm 10,7) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-3}$ M NaBr	293	$(58,73 \pm 17,2) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-2}$ M NaBr	293	$(175,5 \pm 26,5) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998

10^{-4} M NaI	278	$(44,0 \pm 2,9) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-4}$ M NaI	278	$(169,2 \pm 11,5) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-3}$ M NaI	278	$(435 \pm 33) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
0,005 M NaNO ₂	291	$< 2,1 \cdot 10^{-5}$	Frenzel <i>et al.</i> 1998
10^{-4} M NaI	293	$(40,1 \pm 9,0) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-4}$ M NaI	293	$(129,8 \pm 29,8) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998
$5 \cdot 10^{-3}$ M NaI	293	$(370 \pm 35) \cdot 10^{-6}$	Schweitzer <i>et al.</i> 1998

Schweitzer *et al.* (1998) erhalten bei ihren Untersuchungen stets Abbauraten erster Ordnung im Gegensatz zu Frenzel *et al.* (1998) und schieben dies durch deren deutlich längere Kontaktzeit auf mögliche nachgeordnete Reaktionen. In der Schweitzer-Studie war die Kontaktzeit $< 0,2$ s. Es liegt eine Konzentrationsabhängigkeit vom Gegenion, aber nicht von der Temperatur, vor. Sie erhalten für $K_H \cdot \sqrt{k}$ für die einzelnen Ionen folgende Werte:

Gegenion	k [L mol ⁻¹ s ⁻¹]	$K_H \cdot \sqrt{k}$ [mol ^{1/2} L ^{-1/2} atm ⁻¹ s ^{-1/2}] (Schweitzer <i>et al.</i> 1998)	$K_H \cdot \sqrt{k}$ [mol ^{1/2} L ^{-1/2} atm ⁻¹ s ^{-1/2}] (Frenzel <i>et al.</i> 1998)
H ₂ O			0,11...0,21
Cl ⁻		0,8±0,25	> 2,57
Br ⁻	$4,4 \cdot 10^4$	53±10	
I ⁻	$1,4 \cdot 10^6$	440±100	

Für lange Kontaktzeiten spielt die folgende inhibierende Reaktion eine Rolle



so dass die Aufnahme nicht mehr ein Verhalten nach erster Ordnung widerspiegelt.

7.26 BrONO₂

Bromnitrat, BrONO₂, ist die Hauptreservoirsubstanz für Brom in der Stratosphäre. Bei der Wechselwirkung mit Eis kann es zu folgenden Reaktionen kommen:

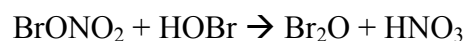
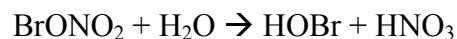


Tabelle 7-26: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von BrONO₂

Substrat	T [K]	γ	Referenz
Eis	190	0,25	Allanic <i>et al.</i> 1997
Eis	200	$\geq 0,3$	Hanson und Ravishankara 1993a
Eis	200	0,17	Allanic <i>et al.</i> 1997
Eis + HCl	190	0,32	Allanic <i>et al.</i> 1997
Eis + HCl	200	0,27	Allanic <i>et al.</i> 1997

Eis + HCl	200	0,25	Hanson und Ravishankara 1993a
$\leq 70\% \text{ H}_2\text{SO}_4$, (0,1), x	249...298	$0,8 \pm 0,2$	Hanson <i>et al.</i> 1996
48 % H_2SO_4 , (0,1) + HCl (0,3M)	229	1,0	Hanson <i>et al.</i> 1996
78 % H_2SO_4 (0,1)	298	$0,25 \pm 0,05$	Hanson <i>et al.</i> 1996
83% H_2SO_4 , (0,1)	296	0,05	Hanson <i>et al.</i> 1996
45% H_2SO_4	210	$\geq 0,25$	Hanson und Ravishankara 1995
70% H_2SO_4	220	$\geq 0,2$	Hanson und Ravishankara 1995

Allanic *et al.* (1997) beobachten im Gegensatz zu ClONO_2 keine Sättigung der Oberfläche. Im Unterschied zum Chloranalogon findet auch keine Zeitverzögerung zwischen Aufnahme auf der Oberfläche und Detektion des Produktes HOX statt. Die Druckabhängigkeit ist unterschiedlich für die beiden untersuchten Temperaturen. Bei $T = 200 \text{ K}$ ist eine Konzentrationsabhängigkeit zu beobachten, was hingegen bei 190 K nicht der Fall ist. Dies wird begründet mit der Reaktivität des Produktes Br_2O . Dieses haftet bei 190 K sehr gut auf der Oberfläche und kann somit nicht nachgewiesen werden. Die Druckabhängigkeit sollte auch proportional $[\text{BrONO}_2]^2$ sein. Bei der Reaktion von BrONO_2 mit HCl wird, wie erwartet, in der Gasphase kein Br_2O mehr nachgewiesen, da die Reaktion von HOBr mit HCl so schnell verläuft, dass es darüber verbraucht wird.

Allanic *et al.* (2000) fanden bei der Wechselwirkung von BrONO_2 mit HI-dotiertem Eis nach kurzer Induktionszeit jedoch als Hauptprodukt Br_2 .

Hanson *et al.* (1996) stellen auf Schwefelsäurepartikeln eine Aufnahme von Bromnitrat bis zu $\gamma = 1$ fest, womit $\alpha = 1$ klar erscheint. Die Wechselwirkung ist für $x_{\text{H}_2\text{SO}_4} \leq 70 \%$ unabhängig von Temperatur, Größe der Tropfen oder Zusammensetzung, bei höherem Gehalt sinkt die Aufnahme. Sie erstellen eine Parametrisierung anhand der Wasseraktivität $1/\gamma = 1/\alpha + 1/\gamma_{\text{rxn}}$. Als Reaktionsterm erhalten sie $\gamma_{\text{rxn}} = A \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^b$ mit $A = 211 \pm$ und $b = 1,37 \pm 0,18$. Dieser Wert ist nur extrapolierbar bis $x = 83 \%$. Die Reaktion mit Wasser verläuft nahe dem Diffusionslimit. Hanson und Ravishankara (1995) erhalten für die Untersuchung in einem wandbeschichtetem Reaktor eine mit den Einzelpartikeluntersuchungen konsistente Untergrenze für γ . Die Löslichkeit in Schwefelsäure ist sehr hoch und wird von Hanson und Ravishankara (1995) mit $K_{\text{H}} = 10^6 \text{ M atm}^{-1}$ angegeben. Gegenwart von HCl ändert die Aufnahme nicht. Die Reaktion kann also nicht mit der Hydrolyse konkurrieren.

7.27 HI

HI wird in der Atmosphäre hauptsächlich durch die langsame Reaktion $\text{I} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HI} + \text{O}_2$ gebildet. Als Abbaumechanismen sind die Reaktion mit OH, Photolyse oder heterogene Prozesse möglich (Percival *et al.* 1999).

Tabelle 7-27: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von HI

	Substrat	$T [\text{K}]$	Wert	Referenz
γ	Eis	185...210	$\geq 0,02$	Barone <i>et al.</i> 1999
γ	Eis	200...212	$\geq 0,1$	Percival <i>et al.</i> 1999
γ	Eis	213...233	$0,022 \pm 0,004$	Percival <i>et al.</i> 1999

γ	Eis	190	0,32	Flückiger <i>et al.</i> 1998
γ	Eis	210	0,20	Flückiger <i>et al.</i> 1998
α	Wasser	262	0,19	Schweitzer <i>et al.</i> 2000
α	Wasser	281	0,079	Schweitzer <i>et al.</i> 2000

Schweitzer *et al.* (2000) geben als thermodynamische Größen für den Aufnahmeprozess $\Delta H = (-45 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$ und die Entropie $\Delta S = (-183 \pm 20) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ an. Die gemessenen Aufnahmekoeffizienten bezeichnen sie als α , jedoch ist nur die Korrektur um den Gasphasentransport eingeflossen.

Barone *et al.* (1999) können nur Werte $\gamma \leq 2 \cdot 10^{-2}$ exakt messen, die hier als Untergrenze angegeben sind. Unter den herrschenden Bedingungen ist die Aufnahme von HI auf Eis unbegrenzt, so dass dies auch atmosphärische Relevanz bedeuten kann.

Percival *et al.* (1999) stellen einen Einschnitt bei 212 K fest. Bis dahin ist die Aufnahme von HI auf Eis zwar diffusionskontrolliert, aber unlimitiert, was zu einer apparativen unteren Grenze von $\gamma \geq 0,1$ führt. Über $T = 212 \text{ K}$ erhalten sie einen von Temperatur, Druck und Konzentration unabhängigen Aufnahmekoeffizienten.

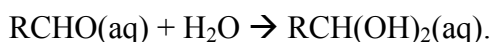
Dieser Einschnitt wird gemäß einer BET-Untersuchung von Eisoberflächen von Keyser und Leu (1993) auf eine veränderte Struktur der Eisoberflächen, die mit einer erheblichen Erhöhung der Porosität einhergeht, zurückgeführt. Bei $T = 210 \text{ K}$ nimmt die Oberfläche um eine Größenordnung zu.

Chu und Chu (1997) untersuchten in einem Flussreaktor die absolute Aufnahme von HI auf Eis und erhielten dabei eine sehr effiziente Aufnahme von $10^{14} \dots 10^{16} \text{ Molekülen cm}^{-2}$. Sie errechneten hieraus eine Adsorptionseenthalpie von $\Delta H = 71 \pm 13 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Flückiger *et al.* (1998) untersuchten die Aufnahme von HI auf Eis und stellten weder, wie bei HCl, die Bildung einer irgendwie gearteten flüssigen Schicht fest noch eine Desorption der Moleküle. Hieraus schlossen sie, wie schon von Pickering (1893) vorgeschlagen und analog zu HBr, auf Bildung von HI-Hydraten.

7.28 Carbonylverbindungen

Da die Schemata für Formaldehyd und Acetaldehyd gleich sind, werden sie zu einem Kapitel zusammengefasst. Beide Substanzen haben zwar geringe Löslichkeit in Wasser, bilden jedoch reaktiv mit diesem Dirole gemäß



Bei der Berechnung der effektiven Henry-Konstante muss demnach diese Gleichgewichtskonstante berücksichtigt werden, so dass gilt

$$K_{\text{H}}^* = K_{\text{H}} \cdot (1 + K_{\text{hyd}}) \text{ mit } K_{\text{hyd}} = [\text{Diol}]/[\text{Aldehyd}].$$

Für diese Werte sind in der Literatur thermodynamische Größen zu finden, die stets als

$$\text{Term } X = \exp\left(-\left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{T}\right)\right) \text{ formuliert werden können.}$$

Größe	K_H^*		K_{hyd}	
	ΔH [kJ mol ⁻¹]	ΔS [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	ΔS [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
HCHO	-59,8	-134,4	-33,5	-48,6
CH ₃ CHO	-52,1	-154,7	-21,3	-68,2

7.28.1 Formaldehyd (HCHO)

In der Stratosphäre werden Mischungsverhältnisse im Bereich $10^7 \dots 10^8 \text{ cm}^{-3}$ gemessen (Tolbert *et al.* 1993). Sie werden hauptsächlich beim Abbau von Methan gebildet und durch Photolyse abgebaut. Des Weiteren wird Formaldehyd durch Verbrennungsprozesse direkt emittiert. Nach Finnlayson-Pitts und Pitts (1983) ist in Wasser die Gleichgewichtskonstante zwischen $\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$ und Methylenglykol $2,5 \cdot 10^3$. Durch die Reaktion mit HNO_3 in kondensierter Phase, bei der in erster Linie NO_2 gebildet wird, beeinflusst Formaldehyd dazu noch das HNO_3/NO_x -Verhältnis.

Tabelle 7-28: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von Formaldehyd

	Substrat	T [K]	Wert	Referenz
γ	Wasser, pH 6	267	$< 10^{-3}$	Jayne <i>et al.</i> 1992
γ	Wasser, pH 14	267	0,015	Jayne <i>et al.</i> 1992
γ	Wasser, pH 4...6	267	$4 \cdot 10^{-5}$	Jayne <i>et al.</i> 1992
γ	konz. H_2SO_4	180...298	nicht nachweisbar	Fairbrother und Somorjai 2000
γ_0	H_2SO_4	197...215	0,01	Iraci und Tolbert 1997
γ	H_2SO_4	197	$1 \cdot 10^{-3}$	Iraci und Tolbert 1997
γ	H_2SO_4	215	$2 \cdot 10^{-3}$	Iraci und Tolbert 1997
γ	60...75 % H_2SO_4	208...233	0,02...0,08	Tolbert <i>et al.</i> 1993
γ	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$	245	0,003	Jayne <i>et al.</i> 1996
γ	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$	300	0,027	Jayne <i>et al.</i> 1996
γ	Pyrex	208...233	nicht nachweisbar	Tolbert <i>et al.</i> 1993
γ	Silikon	200±10	nicht nachweisbar	Iraci und Tolbert 1997

Nach Jayne *et al.* (1992) wird die Bildung des Diols sowohl durch OH^- - als auch durch H^+ -Ionen katalysiert und kann durch die folgende Geschwindigkeitskonstante ausgedrückt werden (Schecker und Schulz 1969).

$$k = 7,8 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-15900}{RT}\right) \cdot \left\{1 + 8,7 \cdot 10^2 \cdot [\text{H}^+] + 6,3 \cdot 10^6 \cdot [\text{OH}^-]\right\} \text{s}^{-1}$$

Diese Parametrisierung ist mit der in Swartz *et al.* (1997) verwendeten von Bell und Evans nur für $\text{pH} \leq 7$ zur Deckung zu bringen. Darüber sind die Werte von Schecker bis zu einem Faktor 20 größer. Der Trend ist jedoch gleich.

Jayne *et al.* (1992) nehmen $\alpha = 0,02$ an und können ihre Ergebnisse damit erklären. Für sie ist die Bildung des Diols limitierend, was die pH-Abhängigkeit erklärt. Bei einer

Auftragung von γ^{-1} vs. OH^{-} -Aktivität $^{-1}$ erhalten sie α sowie die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung des Diols und liegen in guter Übereinstimmung mit den direkten Messungen. Es liegt keine Abhängigkeit von der Kontaktzeit vor. Bei Temperaturerhöhung auf bis zu 281 K stellt sich leichte Zunahme von γ mit T heraus. Dies ist auf den Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit der Flüssigphasenreaktionen, sowohl mit Sulfit als auch mit Wasser, zurückzuführen. Die Bildung des Diols verläuft bei 267 K mit $k = (4 \pm 0,2) \cdot 10^7 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Bei pH = 4...6 verläuft die Bildung des Diols nahezu konstant mit $k = 13 \text{ s}^{-1}$. Der Aufnahmekoeffizient bei den niedrigeren pH-Werten konnte nicht gemessen, sondern nur errechnet werden. Er ist reaktionslimitiert. Sofern Sulfit (bei pH 10) zugefügt wird, spielt die Reaktion mit Wasser keine Rolle mehr, da jene Reaktion um Größenordnungen überwiegt. Für die Reaktion mit Sulfit gilt $k^{298} = (2,48 \pm 0,05) \cdot 10^7 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mit $\Delta H = 20,4 \pm 0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. (Boyce und Hoffmann 1984). Jedoch muss der Einfluss des pH-Werts berücksichtigt werden, da er die Konzentration des Sulfits bestimmt. Es treten jeweils Schübe in der Aufnahme von HCHO ein, sobald eine neue Dissoziationsstufe überwiegt. Im atmosphärisch relevanten Bereich jedoch ist dieser Vorgang unerheblich.

Tolbert *et al.* (1993) messen in der Knudsenzelle einen hohen Aufnahmekoeffizienten von $\gamma = 0,02 \dots 0,08$, jedoch nur, wenn die Schwefelsäure gut gerührt wird. Ansonsten tritt wegen der langsamen Diffusion in der hochviskosen Flüssigkeit schnell Sättigung ein. Dieser Effekt kann auch nicht auf die Veränderung der Größe der Oberfläche zurückgeführt werden, da diese um eine geringere Größenordnung erfolgt. Sie führen die Erhöhung der Aufnahme auf Reaktionen in der flüssigen Phase zurück, in denen Methylenglykol, $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ oder protoniertes Formaldehyd CH_2OH^+ gebildet wird. Ein Wechsel zwischen diesen Produkten wird bei Zimmertemperatur bei einem Säureanteil von 70 % H_2SO_4 beobachtet (McTigue und Sime 1963), wobei die Größenordnung von Tolbert *et al.* (1993) aber bestätigt werden kann. In der leeren Zelle wird keine Aufnahme von HCHO beobachtet, jedoch kann der Einfluss des Wasserdampfes über der Schwefelsäure als aufnahmefördernd nicht sicher ausgeschlossen werden. Die Aufnahme ist irreversibel und führt im Rahmen dieses Experimentes zu Konzentrationen in der flüssigen Phase von stets unter $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ HCHO. In Konzentrationen von mehreren Prozent, die in der Atmosphäre bei längerer Existenz der Partikel erreicht werden können, ist eine Freisetzung gasförmiger Produkte jedoch denkbar. Hier tritt auch Bildung von Polymeren auf. Der Einfluss der Temperatur ist moderat gegenläufig. Unter den apparativen Bedingungen können Tolbert *et al.* (1993) durch Paraformaldehyd lediglich Konzentrationen von bis zu 2 mol L^{-1} erhalten, aus gasförmigem HCHO noch viel geringere. Andere mögliche Reaktionen von Formaldehyd sind die mit Cl_2 , Br_2 , konzentrierter HNO_3 sowie HCl (sämtlich genannt in Tolbert *et al.* 1993). In der Stratosphäre beträgt die photochemische Lebenszeit etwa 6...24 Stunden, so dass heterogener Abbau mit diesem Wert auf Relevanz verglichen werden muss. Sie kommen zu der Abhängigkeit von der zur Verfügung stehenden Oberfläche. Den größten Einfluss auf eine Substanzgruppe übt diese Aufnahme jedoch auf die NO_x -Chemie aus.

Gemäß Jayne *et al.* (1996) wird ein Oberflächenkomplex gebildet. Sie beobachten zeitabhängige Aufnahme auf Schwefelsäuretropfen. Die Gleichgewichtskonstante des Diols beträgt bei Zimmertemperatur $K = 2000$, woraus $K_{\text{H}}^* = 2970 \text{ M atm}^{-1}$ folgt (gemäß Betterton und Hoffmann 1988). Zusätzlich zur physikalischen Aufnahme postulieren sie weitere Mechanismen: die Bildung des protonierten CH_3O^+ und einen Oberflächen-Komplex, auf

den die Zeitabhängigkeit hinweist, analog zu Acetaldehyd. Sie stellen eine Parametrisierung zu allen Größen auf und erhalten reproduzierbare Ergebnisse für γ , wobei die einzelnen Prozesse getrennt voneinander betrachtet werden. Es wird eine Abhängigkeit vom pH-Wert beobachtet, die mittels Schwefel- und Salpetersäure untersucht und auf den Einfluss auf die Gleichgewichte zurückgeführt wird. Sie erhalten $\alpha = 0,04$. Die Temperaturabhängigkeit ist sehr gering, da sich die einzelnen Effekte aufheben. Für hohe $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ muss die Aktivität von Wasser berücksichtigt werden, da verminderte Aktivität die Löslichkeit von $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ herabsetzt. Der Einfluss anderer Reaktion wurde hier nicht näher untersucht.

Bei den Untersuchungen von Swartz *et al.* (1997) wurden Henry-Konstanten in Abhängigkeit von Konzentration und pH-Wert erhalten, die durch Anpassung von vereinfachenden Parametern modelliert wurden. Aufnahmekoeffizienten werden nicht direkt errechnet.

Iraci und Tolbert (1997) untersuchten die Aufnahme von HCHO auf Schwefelsäurefilmen bei stratosphärischen Temperaturen. Diese nimmt ab mit der Zeit, jedoch wird keine völlige Sättigung beobachtet. Anhand von IR-Spektrenvergleichen wird die Bildung von Oligomeren postuliert, die dann die Zeitabhängigkeit bestimmt. Zur Ermittlung der Löslichkeit muss die effektive Henry-Konstante bestimmt werden. Die effektive Henry-Konstante beträgt $K_{\text{H}}^* \sim (10^6 \dots 10^7) \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, unabhängig von Temperatur, Gasphasenkonzentration oder Filmdicke. Es ist zu beobachten, dass die Löslichkeit mit der Zeit zunimmt. Dies wird auf einen erhöhten Einfluss der Oligomere zurückgeführt. Sie stieg mit zunehmender Säurekonzentration bis zu einem Maximum bei etwa 90 w%. Es werden Bryant und Thompson (1971) zitiert, die für die Oligomerenbildung folgende Gleichgewichts-Konstanten bestimmten: Dimerisierung bei 308 K: 3,03, Umwandlung von Di- zu Trimer 6,08 bei 298 K und 4,72 zur Addition eines weiteren Moleküls. Die Diffusionskonstanten betragen in der flüssigen Phase zwischen $7 \cdot 10^8$ und $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, abhängig von Konzentration und Temperatur. Die Aufnahme auf frischer Oberfläche, γ_0 , ist unabhängig von der Filmdicke. Unter Addition von HNO_3 stellt man eine Reaktion zwischen diesen Spezies in kondensierter Phase fest. Gasförmiges Hauptprodukt ist NO_2 . Dieser Prozess hat jedoch mehr Einfluss auf die Aufnahme von HNO_3 als auf die von HCHO. Des Weiteren wird Ameisensäure gebildet. Fazit: Es wird im Verhältnis zur Photolyse kein erheblicher Anteil an HCHO aus der Gasphase entfernt, aber es können sich aufgrund der hohen Löslichkeit hohe Konzentrationen im Partikel akkumulieren.

Nach Klassen *et al.* (1998) beträgt $c_{\text{diff}} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 (\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}) \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

7.28.2 Acetaldehyd

Tabelle 7-29: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von Acetaldehyd

	Substrat	$T [\text{K}]$	Wert	Referenz
$\gamma_{0, \text{BET}}$	SiO_2	298	$7,0 \cdot 10^{-6}$	Li <i>et al.</i> 2001
$\gamma_{0, \text{BET}}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	298	$3,2 \cdot 10^{-5}$	Li <i>et al.</i> 2001
$\gamma_{0, \text{BET}}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	298	$2,9 \cdot 10^{-6}$	Li <i>et al.</i> 2001
$\gamma_{0, \text{BET}}$	TiO_2	298	$9,4 \cdot 10^{-5}$	Li <i>et al.</i> 2001
$\gamma_{0, \text{BET}}$	CaO	298	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Li <i>et al.</i> 2001

Die Bildung des Diols wird bei 298 K von Ahrens *et al.* (1970) ausgedrückt mittels $k = \{0,0007 + 9,0 \cdot 10^2 \cdot [\text{H}^+] + 8,0 \cdot 10^4 \cdot [\text{OH}^-]\} \text{s}^{-1}$. Die Temperaturabhängigkeit für die Reaktion wurde von Jayne *et al.* (1992) analog wie die HCHO-Abhängigkeit behandelt und führte zu stimmigen Ergebnissen.

Jayne *et al.* (1992) untersuchten die Aufnahme abhängig von der Kontaktzeit. Es wurde wiederum pH-Abhängigkeit beobachtet. Sie erhielten $\alpha = 0,03$ bei 267 K. Sie konnten ihre Ergebnisse (zunächst) nicht erklären und postulieren einen chemisorbierten Oberflächen-Komplex, der schnell im Gleichgewicht mit der Gasphase steht. Der Unterschied zwischen Form- und Acetaldehyd besteht in der möglichen Aldolkondensation von letzterem. Damit lässt sich Aufnahmeverhalten besser verstehen und modellieren. Mit der Einführung eines Oberflächen-Reaktionsterms lässt sich das Zeitverhalten besser wiedergeben.

Die angegebenen Werte von Li *et al.* (2001) beziehen sich auf die γ_0 , korrigiert und bezogen auf die BET-Oberfläche, was einen Faktor zwischen 900 und 15 ausmachte.

Die Aufnahme von Acetaldehyd erfolgt in erster Ordnung, die Bildung von Crotonaldehyd



jedoch in zweiter Ordnung in CH_3CHO , was sich durch Adsorption nach Langmuir-Kinetik erklären lässt (Li *et al.* 2001).

7.28.3 Aceton

Aceton ist eine wichtige Carbonyl-Spezies in der oberen Troposphäre mit Mischungsverhältnissen bis zu einigen ppbv. Als Quellen wurden biogene und anthropogene Emissionen aus Industrie und Verkehr sowie Biomasseverbrennung identifiziert (Singh *et al.* 1994). Darüber wird Aceton sekundär durch Photooxidation von Kohlenwasserstoffen gebildet (Kanakidou *et al.* 1991). Modellrechnungen besagen, dass die Photolyse von Aceton in der oberen Troposphäre etwa 5 Mal so viel HO_x produziert wie die Reaktion von $\text{O}(^1\text{D})$ mit OH (Singh *et al.* 1997).

Tabelle 7-30: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von Aceton

	Substrat	T [K]	Wert	Referenz
γ	50...79 % H_2SO_4	230...270	$< 2 \cdot 10^{-4}$	Imamura und Akiyoshi 2000
$\gamma_{0, \text{BET}}$	SiO_2	298	$6,2 \cdot 10^{-6}$	Li <i>et al.</i> 2001
$\gamma_{0, \text{BET}}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	298	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Li <i>et al.</i> 2001
$\gamma_{0, \text{BET}}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	298	$1,6 \cdot 10^{-4}$	Li <i>et al.</i> 2001
$\gamma_{0, \text{BET}}$	TiO_2	298	$3,6 \cdot 10^{-4}$	Li <i>et al.</i> 2001
$\gamma_{0, \text{BET}}$	CaO	298	$1,2 \cdot 10^{-4}$	Li <i>et al.</i> 2001

Die angegebenen Werte von Li *et al.* (2001) beziehen sich auf die γ_0 , korrigiert und bezogen auf die BET-Oberfläche, was einen Faktor zwischen 800 und 15 ausmachte.

Imamura und Akiyoshi (2000) untersuchten die Aufnahme auf Schwefelsäure und stellten fest, dass unter den von ihnen eingestellten Bedingungen die Wechselwirkung reversibler Natur ist. Es findet keine reaktive Aufnahme statt. Die Löslichkeit wird bestimmt durch die Protonierung in der Säure. Evaporation setzt erst mit zunehmender Zeit ein, so dass

manche Autoren dies als nicht reversibel einstufen. Die Aufnahme wurde nicht durch Diffusion in der flüssigen Phase kontrolliert. Es wurden Henry-Konstanten bestimmt zu $(1,3...95) \cdot 10^3 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, wobei die Löslichkeit mit abnehmender Temperatur und steigendem Säuregehalt zunimmt.

$X_{\text{H}_2\text{SO}_4} [\text{w}\%]$	$T [\text{K}]$	$K_H [\text{mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}]$
50	230	$2,1 \cdot 10^4$
	250	$1,3 \cdot 10^3$
60	230	$8,2 \cdot 10^4$
	250	$4,4 \cdot 10^3$
69	250	$2,5 \cdot 10^4$
76	250	$2,2 \cdot 10^5$
	270	$2,2 \cdot 10^4$
79	270	$9,5 \cdot 10^4$

Die Enthalpieänderung durch die Solvation für die 50...76 %igen Lösungen betrug $\Delta H = -67 \text{ kJ mol}^{-1}$ im Gegensatz zu $\Delta H = -44 \text{ kJ mol}^{-1}$ in H_2O (Benkelberg *et al.* 1995). Sie erklären dies durch die auftretenden Prozesse Lösung, Protonierung und Hydrolyse:



Hieraus kann die effektive Henry-Konstante errechnet werden gemäß $K_H = K_H^0 \cdot (1 + K_1 \cdot a_{\text{H}^+} + K_2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}})$

Die Parameter wurden durch Anpassung erhalten und betragen $K_H^0 = 500 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, $K_1 = 4 \cdot 10^{-3}$ und $K_2 = 0,6 \text{ mol L}^{-1}$. Jedoch wird eine gleich gute Anpassung erhalten für $K_H^0 = 80 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, $K_1 = 3 \cdot 10^{-2}$ und $K_2 = 9 \text{ mol L}^{-1}$. Eine Differenzierung ist nicht möglich, jedoch ist bei beiden Möglichkeiten die Protonierung der limitierende Prozess. Das obere Limit für den Reaktionsprozess erster Ordnung wird mit $5 \cdot 10^{-6}$ angegeben.

Die Aufnahme von Aceton liefert durch diese Untersuchungen stets Obergrenzen. Damit ist die Bedeutung der heterogenen Prozesse im Verhältnis zur Photolyse, die um zwei Größenordnungen größer ist, gering.

7.29 Sonstige Moleküle

7.29.1 Weitere organische Moleküle

Ahmed *et al.* (1997a) untersuchten diverse Substanzen wie Methanol, Propan-2-ol, Aceton, Acetaldehyd, Ameisensäure, Benzol, Trimethylamin und Ethen auf großen Wasserclustern ($n = 50...450$ Moleküle), jedoch wurde die Aufnahme immer nur relativ angegeben, so dass es keine in dieser Arbeit verwertbaren Angaben gibt.

Thermodynamische Größen für die Adsorption auf Wasser liegen aus der Betrachtung der Oberflächenspannung für $T = 278...318 \text{ K}$ von Donaldson und Anderson (1999) vor:

Spezies	ΔH_{ads} [kJ mol ⁻¹]	ΔS_{ads} [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
Methanol	-39,2±2,0	-50±6
1-Propanol	-68,2±1,0	-133±3
2-Propanol	-68,9±2,0	-135±6
1-Butanol	-62,8±1,2	-105±4
2-Butanol	-63,5±1,3	-111±4
Essigsäure	-58,8±2,5	-82±8
Propansäure	-61,4±1,2	-80±4
Butansäure	-58,6±1,0	-64±2
Aceton	-50,3±1,7	-94±6

Henry-Konstanten wurden von Nozière *et al.* (2001) bei 298 K in H₂SO₄ ($x = 50\%$) für Aceton mit $K_{\text{H}} = (26 \pm 6) \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ und für Ameisensäure mit $K_{\text{H}} = 2100 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ erhalten.

7.29.2 ClOOC1

ClOOC1 spielt in der Erklärung des antarktischen Ozonlochs eine wichtige Rolle. Von daher sind Untersuchungen der Wechselwirkung von Dichlorperoxid mit atmosphärisch relevanten Partikeln trotz der geringen Konzentrationen im antarktischen Frühling von $2,9 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ (Zellner 1999) wichtig.

Tabelle 7-31: Beobachtete Aufnahmekoeffizienten von ClOOC1

Substrat	T [K]	γ	Referenz
Eis	226	$(5,1 \pm 3,9) \cdot 10^{-4}$	De Haan und Birks 1997
HCl/Eis		$(< 3 \dots 65) \cdot 10^{-4}$	De Haan und Birks 1997
HF/Eis		$(4 \dots 27) \cdot 10^{-4}$	De Haan und Birks 1997
NaI/Eis	222.250	$0,026 \dots > 0,3$	De Haan und Birks 1997
NaBr/Eis	226...240	$(1,6 \dots 64) \cdot 10^{-3}$	De Haan und Birks 1997
NaCl/Eis	211...248	$(0,9 \dots 9,2) \cdot 10^{-3}$	De Haan und Birks 1997
NaF/Eis		$(6 \dots 50) \cdot 10^{-4}$	De Haan und Birks 1997
37 % H ₂ SO ₄	209...258	$\leq 3 \cdot 10^{-4}$	De Haan und Birks 1997
37 % H ₂ SO ₄ + HCl	209...258	$3 \cdot 10^{-3}$	De Haan und Birks 1997
1:3 HNO ₃ :H ₂ O	209...258	$\leq 3 \cdot 10^{-4}$	De Haan und Birks 1997
NaCl (trocken)	253	$\leq 8 \cdot 10^{-4}$	De Haan und Birks 1997

De Haan und Birks (1997) schätzten D_{g} zu $40 \dots 80 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ab. Die Wasserdesorption überlagerte gegenüber der Adsorption im gesamten Flussreaktor. Die Aufnahme stoppte nach wenigen Minuten und konnte auch nicht wieder reaktiviert werden. Ein wichtiger Parameter ist der eutektische Punkt, der für die Phase der Oberfläche zuständig ist.

Oberhalb des eutektischen Punktes liegt eine Flüssigkeit und damit größere Beweglichkeit und ein höheres γ vor. Zur Aufnahme an der Oberfläche werden Wassermoleküle gebraucht, eine Säurekatalyse ist nicht notwendig.

7.29.3 N₂O₄

Über die Aufnahme von N₂O₄ wird in der Literatur noch immer diskutiert. So wird nicht immer sauber unterschieden zwischen NO₂ und seinem Dimer, welche über das Gleichgewicht



miteinander verknüpft sind. N₂O₄ ist deutlich reaktiver bezüglich der Aufnahme auf kondensierten Phasen als NO₂. Die Wechselwirkung von NO₂ mit Oberflächen wurde von vielen Autoren aufgrund eines Verhaltens 2. Ordnung als die Aufnahme von N₂O₄ interpretiert. So erhielten Vogt und Finlayson-Pitts (1994), Peters und Ewing (1995) sowie Langer *et al.* (1997) für die Wechselwirkung von NO₂ mit Seesalz eine Reaktionsordnung von 2 und führen sie darauf zurück, dass das Dimere N₂O₄ die eigentliche reaktive Komponente ist. Entsprechend wird bei diesen Autoren der Aufnahmekoeffizient darauf normiert. Börensén (2000) widerspricht dieser Annahme jedoch, da bei seinen temperaturabhängigen Untersuchungen keine Veränderung des Aufnahmeverhaltens erkannt werden konnte, obwohl sich das Gleichgewicht stark verschiebt. Insofern werden in dieser Arbeit keine expliziten Ergebnisse für N₂O₄ angegeben, da diese experimentell auch nicht gesondert herausgestellt wurden und es wird auf die Ergebnisse, die schon im Kapitel über NO₂ dargestellt sind, verwiesen.

7.30 Kurzzusammenfassung der experimentellen Bedingungen

Abbatt und Molina 1992:

Substanz: HOCl + HCl auf Eis- und NAT-Film, T [K]: 195 bzw. 202, p [mbar]: 0,6...1,2 He, Methode: Innenwand beschichteter FR, Eisfilm ($d = 2...10 \mu\text{m}$) wird durch Kondensation aus Wasserdampf erzeugt, NAT durch Beschichten des Eisfilms mit HNO₃, führt zu NAT-Dicken von 0,1 μm , Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 1000...1750, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: HOCl ($1...20$) $\cdot 10^{10}$, HCl ($6...22$) $\cdot 10^{10}$, RF [%]: 17...100

Abbatt und Molina 1992a:

Substanz: ClONO₂ + HCl auf NAT, T [K]: 202 ± 1 , p [mbar]: 0,5...1,2 He, Methode: Innenwand beschichteter FR, Erzeugung von NAT-Film durch Bedeckung eines Eisfilms ($d \sim 10 \mu\text{m}$) mit HNO₃ (Schichtdicke einige Zehntel μm), Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 150...1750, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: HCl ($1...32$) $\cdot 10^{11}$, ClONO₂ ($3...63$) $\cdot 10^{10}$, RF [%]: 10...100, Problem: keine Aussage über und Variation der NAT-Dicke möglich

Abbatt 1994:

Substanz: HOBr mit HBr und HCl auf Eisoberflächen ($d = 0, \text{x mm}$) sowie HOBr-Aufnahme auf unterkühlter 60 % H₂SO₄, Eisfilm ist transparent, T [K]: 228 ± 2 , p [mbar]: 1,3 Helium, Methode: Innenwand beschichteter FR, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 750, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: ($0,5...5$) $\cdot 10^{12}$, $C(\text{HX}) \geq 3 \cdot C(\text{HOBr})$, RF [%]: 100

Abbatt 1995:

Substanz: HBr, HCl und HOBr auf Schwefelsäurelösungen, T [K]: 210...228, p [mbar]: 1,3, Methode: wwR, Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: $\sim 10^{12}$, HOBr $> 10^{12}$, $X_{H_2SO_4}$ [%]: 50...70, RF [%]: 20

Abbatt 1996:

Substanz: BrO und ClO auf Eis, Schwefelsäure, Pyrex-Oberfläche sowie NaCl-Lösung, T [K]: 213 K bzw. 253 (NaCl-Lösungen), p [mbar]: 2,5 (H₂O und Helium), Methode: Innenwand beschichteter FR, Nachweismethode: Resonanzfluoreszenz, C_g [cm⁻³]: BrO (3...30)·10⁹, ClO (1...2)·10¹¹, C_l : NaCl 23 w%, H₂SO₄ 60...70 %, RF [%]: 100, Variation: Dotierung von Eis mit (0,1...1) M Na₂SO₃-Lösung

Abbatt 1997:

Substanz: HNO₃ auf Eis-Film, T [K]: 208...248, p [mbar]: 1...1,5, Methode: FR mit bedeckter Wand, beschichtet durch Gefrieren eines aufgetragenen Films aus entionisiertem Wasser, Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: (4...100)·10¹², RF [%]: 100

Abbatt und Waschewsky 1998:

Substanz: NO₂, HNO₃, HOBr und O₃ auf deliqueszenten, flüssigen NaCl-Aerosolen ($d = 1...5$ μm) in N₂, T [K]: 298, p [mbar]: 850...1000, Methode: Aerosol-FR, OF-Dichte (1...6)·10⁻³ cm² cm⁻³ bei (1...4)·10⁴ Partikeln cm⁻³, Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: 6, Nachweismethode: MS mit Detektionslimit [cm⁻³] (6...60)·10⁹ bzw. für HNO₃ 3·10¹¹ und MS, Kontaktzeit [s]: 8, C_g [cm⁻³]: NO₂ (3...200)·10¹², HOBr (2...10)·10¹², O₃ (5...10)·10¹¹, HNO₃ (1...2)·10¹³, C_l [mol L⁻¹]: 4...5 NaCl, pH: 0,3...7,2, teils gepuffert, RF [%]: 75±3

Ahmed et al. 1997:

Substanz: NO, NO₂, N₂O, N₂O₅ und HNO₃ auf großen Wasserclustern ($n = 50...450$ Moleküle), T [K]: 180, p [mbar]: 5, Methode: Erzeugung der Wassercluster durch Überschall-Molekularstrahl, Nachweismethode: TOF-MS, Größe der Cluster d [nm] = 20, Kontaktzeit [μs] = 20, Normierung der Aufnahmekoeffizienten relativ zur Aufnahme von Methanol, Unterstützung der Messungen durch quantenchemische Berechnung der Wechselwirkungsenergien von NO, NO₂ und N₂O mit kleinen Wasserclustern (H₂O)₁₀, Berechnungen: molekulardynamischer Ansatz mit Verlet Algorithmus (MOPAC), AM1 Hamiltonian.

Ahmed et al. 1997a:

Substanzen: Methanol, Propan-2-ol, Aceton, Acetaldehyd, Ameisensäure, Benzol, Trimethylamin und Ethen auf großen Wasserclustern ($n = 50...450$ Moleküle), T [K]: 180, p [mbar]: 5, Methode: Erzeugung der Wassercluster durch Überschall-Molekularstrahl, Nachweismethode: TOF-MS, Größe der Cluster d [nm] = 20, Kontaktzeit [μs] = 20, Normierung der Aufnahmekoeffizienten relativ zur Aufnahme von Methanol

Allanic et al. 1997:

Substanz: HOBr und BrONO₂ auf Eis ($d = 20$ μm), teils in Gegenwart von HCl, T [K]: 190...200, Methode: KC, gepulst und steady-state, Kontaktzeit [s]: < 350, Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: 3·10¹⁰...2·10¹³, RF [%]: 100, variierte Größen: Aufenthaltszeit und hierüber die Konzentration, bei Pulsen: Länge und Dosis

Allanic et al. 2000:

Substanz: ClONO₂, BrONO₂ und BrCl, ICl und IBr auf mit HX (X = Cl, Br, I) dotiertem Eis, T [K]: 180...205, Methode: KC, Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: $3 \cdot 10^{10}$... $2 \cdot 10^{13}$, Bedeckung durch die Salze ~ 10 Monolagen

Baker et al. 1999:

Substanz: HONO auf Schwefelsäure-Aerosolen, $a = 0,14 \mu\text{m}$, T [K]: 298, p [mbar]: 1030...1040, Methode: Aerosolerzeugung durch Gasphasenreaktion von SO₃ + H₂O und anschließender Durchmischung mit feuchter Luft, laminarer FR, Oberfläche/Volumen-Verhältnis $2,7 \text{ m}^{-1}$, Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: 1,7, Kontaktzeit [s]: 0...30, Nachweismethode: Teilchencharakterisierung im FR *in situ* durch UV-Breitbandabsorption, HONO durch CL, C_{Partikel} [cm⁻³]: $\sim 10^7$, C_g [cm⁻³]: $(8...20) \cdot 10^{12}$, X_I : 60 ± 1 % H₂SO₄, bei Untersuchungen der Flüssigphasenreaktion 50...65 %, RF [%]: $16,7 \pm 2$, variierte Größen: Kontaktzeit, Zuführung von Aerosolstrom, um von Wandeffekten zu unterscheiden

Baldwin und Golden 1979:

Substanz: diverse Wechselwirkungen mit Ruß bzw. H₂SO₄, T [K]: 300, p [mbar]: $< 10^{-6}$, Methode: KC, Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: $\sim 10^{13}$, $X_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [%]: 96, RF [%]: < 5

Barone et al. 1997:

Substanz: ClONO₂ auf NAT/NAD-Film ($d = 5...50 \text{ nm}$) und Eis sowie HNO₃ auf Eis, T [K]: 185, p [mbar]: $(1...80) \cdot 10^{-4}$, Methode: KC, Nachweismethode: FTIR-Reflektions-Absortions-Spektroskopie (RAS), C_g [cm⁻³]: $(1...24) \cdot 10^{10}$, RF [%]: 5...>100

Barone et al. 1999:

Substanz: HCl, HBr und HI auf Eis ($d = 10...100 \text{ nm}$), T [K]: 110...210, Methode: KC, Reaktandenfluss [s⁻¹]: $(5...20) \cdot 10^{14}$, Kontaktzeit [s]: 2000, Nachweismethode: Reflektions-Absorptionsspektroskopie (FTIR-RAS), MS, C_g [cm⁻³]: $(2...350) \cdot 10^{10}$, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ [mbar]: $3 \cdot 10^{-8}$

Becker et al. 1996:

Substanz: HONO in H₂SO₄, T [K]: 248...298, p [mbar]: 1013, Methode: Gleichgewichtseinstellung zwischen Reaktor und durchströmter Blasensäule, Kontaktzeit [s]: einige Stunden, Nachweismethode: Gasphase abstimmbare Absorptions-Laserspektroskopie in White-Zelle, Flüssigphase: IC,

Behnke et al. 1991:

Substanz: N₂O₅ auf NaCl-Aerosolen, T [K]: 292, Methode: Aerosol-Smogkammer (Teflon säcke), Erzeugung der Aerosole durch Atomisierung einer Lösung, Nachweismethode: IC des entstehenden NO₃⁻, C_g [cm⁻³]: $(0,4...1,5) \cdot 10^{12}$, Aerosoldichte [$\mu\text{g m}^{-3}$]: 65...100, RF [%]: 71...92

Behnke et al. 1996:

Substanz: NO₂ und N₂O₅ auf NaCl-Aerosolen, p [mbar]: 1013, Methode: Aerosol-Smogkammer, Nachweismethode: HPLC-Gasphasenmonitoring, X_g : 8...25 ppb, RF [%]: 73...94

Behnke et al. 1997:

Substanz: ClNO_2 auf wässrigen Lösungen, T [K]: 275...298, p [mbar]: 1013, Methode: wwR, Filmdicke $d = 0,8...1,2$ mm, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 15...30, C_l [mol L^{-1}]: $\text{NaCl } 1...5$, $\text{NaBr } (0,5...1) \cdot 10^{-2}$

Behr et al. 2001:

Substanz: HCl und HBr auf (52...70 %) Schwefelsäurefilm ($d = 0,2$ mm), T [K]: 213, Methode: Streuung eines Molekularstrahls der Energie $E_{inc} = 14$ bzw. 100 kJ mol^{-1} , an einer rotierenden sich erneuernden H_2SO_4 -Schicht, Kontaktzeit [s]: 0,23, Nachweismethode: TOF-MS im 45° -Winkel, C_l [mol L^{-1}]: 0,18...0,32

Beichert und Finlayson Pitts 1996:

Substanz: HNO_3 auf NaCl (s, $d \sim 500 \text{ }\mu\text{m}$) sowie als Test N_2O_5 auf Schwefelsäure, T [K]: 298, p [mbar]: Knudsenströmung, Methode: KC, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $(3...35) \cdot 10^{12}$

Berland et al. 1997:

Substanz: ClONO_2 auf Eisfilm, T [K]: 75...140, p [mbar]: $8 \cdot 10^{-9}$, Methode: Laser induzierte thermale Desorption, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: 10^{10}

Bongartz et al. 1994:

Substanz: HONO auf Wasser, Kooperation zweier Gruppen, also separate Aufführung:
 1. Bonn: T [K]: 297, p [mbar]: 1013, Methode: Liquid Jet, $d = 96...98 \text{ }\mu\text{m}$, Länge 0,3...4 mm, Jetgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 600...700, Kontaktzeit [s]: $(0,1...0,8) \cdot 10^{-3}$, Nachweismethode: Gasphase DOAS, Flüssigphase IC und Konduktometrie, C_g [cm^{-3}]: $(2,7...6,4) \cdot 10^{15}$, C_l [mol L^{-1}]: $3 \cdot 10^{-4}$ NaOH , $x_{\text{H}_2\text{O}}$ [ppm]: 5600,
 2. Straßburg: T [K]: 245 ± 5 , p [mbar]: 40...80, Methode: monodisperser Tropfenstrahl, unterkühlt, $d = 100...110 \text{ }\mu\text{m}$, Trägergas-Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 20...60, Kontaktzeit [s]: $(3,7...16) \cdot 10^{-3}$, Nachweismethode: Gasphase DOAS, Flüssigphase IC, C_g [cm^{-3}]: $(2,7...6,4) \cdot 10^{15}$, C_l [mol L^{-1}]: $3 \cdot 10^{-4}$ NaOH , $p_{\text{H}_2\text{O}}$: $\sim 0,3$ mbar, Problem: Sie finden keine D_g -Werte und verwenden die (zu hohen) für $\text{CO}_2 = 0,6$, woraus auch ein etwas zu hohes α resultiert.

Bongartz et al. 1995:

Substanz: NH_3 auf Wasser, T [K]: 299, p [mbar]: 200...1000, Methode: Liquid Jet, $d = 97 \pm 1 \text{ }\mu\text{m}$, Jetlänge 0,2...4 mm, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 600...900, Kontaktzeit [μs]: 30...800, Nachweismethode: NH_3 in flüssiger Phase durch Konduktometrie, C_g [cm^{-3}]: $(1...5) \cdot 10^{15}$, $C_l(\text{HCl})$ [$\mu\text{mol L}^{-1}$]: 100...200

Boniface et al. 2000:

Substanz: SO_2 , H_2S und CO_2 auf Wasser, T [K]: 262...291, Methode 1: Tropfenstrahl, ($d = 150...300 \text{ }\mu\text{m}$) : Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 1500...3000, Kontaktzeit [ms]: 2...15, Methode 2: Horizontaler Blasenstrahl-Reaktor, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: Flüssigkeit 15...35, Kontaktzeit [s]: 0,1...6, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S } 10^{13}...10^{14}$, $\text{CO}_2 10^{15}...10^{16}$, C_l [mol L^{-1}]: $\text{NaOH} < 3 \text{ mol L}^{-1}$, RF [%]: 100, pH (0...14)

Börensens et al. 2000:

Substanz: NO₂ und HNO₃ auf γ -Al₂O₃, T [K]: 298, p [mbar]: 3,5, Methode: DRIFTS, Beobachtung des Oberflächen-Nitrats, Fließgeschwindigkeit: 1 sccm He min⁻¹, Nachweismethode: Kalibrierung durch IC und BET-Isotherme, C_g [cm⁻³]: 10¹³...9·10¹⁵, spezifische Oberfläche [m² g⁻¹]: 10±0,8

Brown et al. 1996:

Substanz: H₂O-Molekularstrahl auf Eisoberfläche (auf Ru(001)-Halter), T [K]: 85...150, p [mbar]: 10⁻¹⁰, Methode: Molekularstrahl-Messungen ($d \sim 0,35$ cm) an Eis auf Ru(001)-Oberfläche, Energie (8...210) kJ mol⁻¹, Nachweismethode: MS und optische Interferenz, Fluss [cm⁻² s⁻¹]: (1...10)·10¹³

Carstens et al. 1996:

Substanz: NH₃ auf Wasser, T [K]: 275...325, p [mbar]: 1013, Methode: Liquid Jet ($d = 95$ μ m, $l = 300$...4000 μ m), Fließgeschwindigkeit [m s⁻¹]: 6,4...8,4, Nachweismethode: LF-Messung der Lösung, C_g [cm⁻³]: (2...3)·10¹⁵, C_l [mol L⁻¹]: 200 μ M HCl

Chaix et al. 1998:

Substanz: D₂¹⁸O auf D₂¹⁶O-Eis verschiedener Beschaffenheit, T [K]: 140...220, p [mbar]: Molekularstrahl, Methode: KC, kontinuierliche Substanzzufuhr und stopped-flow (10¹⁵...10¹⁸ Moleküle Puls⁻¹ entsprechend 0,1...10 formalen Monoschichten), Kontaktzeit [s]: < 10, Nachweismethode: MS, RF [%] (durch D₂¹⁶O-Dampf): 100, variierte Größen: Art der Eiserzeugung: poröses Eis durch Kondensation aus Dampf bei 180 K, kubisch durch Kondensation bei 140 K, schneeartig durch Kondensation bei Atmosphärendruck, Bulk durch Ausfrieren einer Flüssigphase und Einkristall durch Kondensieren bei vorsichtigster Einhaltung aller Parameter (Druck, Kühlrate, Gasausschluss, ...)

Chaix et al. 2000:

Substanz: HOBr auf reinen und dotierten (mit HX, HNO₃) Eisoberflächen (Einkristall, Bulk und aus Gasphase kondensiert- jeweils kein Unterschied), T [K]: 175...210, Methode: KC, gepulst und kontinuierlich, Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: 3·10¹⁰...1,5·10¹³, Bedeckung durch die dotierten Substanzen: wenige Monolagen

Choi und Leu 1998:

Substanz: HNO₃ in Helium auf verschiedenen Rußarten: Degussa FW2 ($d = 13$ nm, BET = 368 m² g⁻¹), Graphit ($d = 1$...2 μ m, BET = 15 m² g⁻¹), Hexan-Ruß (BET = 46 m² g⁻¹), Kerosin-Ruß (BET = 91 m² g⁻¹), T [K]: 220 bzw. 295, p [mbar]: 0,4...1,3, Methode: FR, vor dem Experiment wurde jeweils die Probe bei 523 K ausgeheizt, Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: 900...4300, Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: (0,17...170)·10¹³ (220...295 K), variierte Größen: Art des Rußes, dessen Form, T , C_g (HNO₃)

Chu et al. 1993:

Substanz: HCl auf H₂O- und HNO₃-Eis-Film ($d = 0,5$...16 μ m), T [K]: 188 bzw. 193, p [mbar]: 2...5 N₂, Methode: Innenwand beschichteter FR mit Injektor, Dampf-deponierte Eisschicht, Kontaktzeit [s]: 2000, Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: 10⁹...10¹¹, C_l [%]: 47,1, variierte Größen: Schichtdicke, HCl-Druck, Annahme: geometr. Oberfläche: 290 cm²

Chu et al. 1993a:

Substanz: ClONO₂, HOCl und HCl in Helium auf Eisfilmen ($d = 3,7...34,1 \mu\text{m}$), T [K]: $188 \pm 0,5$, p [mbar]: 0,5, Methode: FR mit beschichteter Innenwand, Kontaktzeit [s]: $4 \cdot 10^{-3}$, Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: HCl $(3...260) \cdot 10^9$, HOCl $(3...65) \cdot 10^9$, ClONO₂ $(2...30) \cdot 10^9$, C_l [mol L⁻¹]: HCl-Beschichtung: $(8...110) \cdot 10^{14}$ Moleküle cm⁻²

Chu und Heron 1995:

Substanz: HBr auf Eisfilm ($d = (1,1 \pm 0,2) \mu\text{m}$), T [K]: 188 bzw. 193, p [mbar]: $0,4 \pm 0,02$, (Hintergrund): $7 \cdot 10^{-11}$, Methode: FR, Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: 2300, Kontaktzeit : Stundenmaßstab, Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: $(0,1...20) \cdot 10^{10}$

Chu und Chu 1999:

Substanz: HOBr auf Eisfilm ($d = 2,2 \mu\text{m}$ (190 K) bzw. $26 \mu\text{m}$ (222 K)), T [K]: 190...239, p [mbar]: 0,3...3, Methode: FR, Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: 250...2960, Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: $\sim 10^{10}$

Chu und Chu 1999a:

Substanz: HOCl auf HBr-behandeltem Eisfilm ($d = 2,4 \pm 0,2$ (42 ± 4) μm bei 189 K (220 K)), T [K]: 189...220, p [mbar]: 0,3...2, Methode: FR, Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: 2500...3000, Kontaktzeit [ms]: < 3 , Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: $(0,3...2) \cdot 10^{10}$, variierte Größen: $p_{\text{HBr}} = 10^{-7}...10^{-4}$ mbar

Cooper und Abbatt 1996:

Substanz: OH und HO₂ auf Eis, Schwefelsäure (45...96 %), NH₄HSO₄ und (NH₄)₂SO₄ teils beschichtet mit HCl, HNO₃ oder 1-Hexanol, T [K]: 220...296, p [mbar]: 1...2, Methode: beschichteter FR, Erzeugung der Salzschrift durch Auftragen und Verdunstung von Lösungen, Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: 1500...2200, Nachweismethode: Resonanzfluoreszenz, HO₂ nach Reaktion mit NO als OH, C_g [cm⁻³]: $< 5 \cdot 10^{10}$, C_l [mol L⁻¹]: CuSO₄ 0,1, RF [%]: 100, variierte Größen: Substrat und Beschichtung

Davies und Cox 1998:

Substanz: HNO₃ in Helium auf dünnen Filmen und kristallinen Körnern von NaCl, T [K]: 297 ± 2 , p [mbar]: 0,8...10, Methode: coated-wall-FR, 1.: Körner mit $d \sim 500 \mu\text{m}$, Bedeckung einlagig, dichteste Packung, 2. getrockneter Film durch Auftragen von Lösung an den Wänden (wahlweise Mischungen aus H₂O und Methanol, je nach gewünschter Dicke, die vakuumgetrocknet wurden), Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: HNO₃ $(4...700) \cdot 10^{11}$, $p(\text{H}_2\text{O})$ [mbar]: $2 \cdot 10^{-4}...10$, variierte Größen: Konzentration an HNO₃, H₂O, Typ der Oberfläche, Verhältnis zwischen Lösungsmitteln bei Filmauftragung

De Haan und Birks 1997:

Substanz: ClOOCl auf X⁻dotierten Eisoberflächen ($d = 300...900 \mu\text{m}$) sowie auf reinem Eis und H₂SO₄- und HNO₃-haltigen Lösungen und auf reinem Salz, T [K]: 209...258, p [mbar]: 3...9 He, Methode: FR mit beschichteter Wand, Auftragung entweder direkt mittels Pinsel auf die vorgekühlte Wand oder durch Durchleiten eines HX-Stroms über Eiswand, reine Salze wurden durch Auftragung der Lösung und anschließendes Abpumpen des bei Temperaturerhöhung sublimierenden Wassers erhalten (wasserhaltige Ober-

flächen), Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 140...770, Kontaktzeit [s]: 0,5, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: 10^{11} ... 10^{13} , C_l [mol L^{-1}]: 0,1...2

De Haan und Finlayson-Pitts 1997:

Substanz: HNO_3 und D_2O auf synthetischem Seesalz (SSS, $d = 0,3 \mu\text{m}$, spez. Oberfläche = $9,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$), NaCl ($d = 2,4 \mu\text{m}$, spez. Oberfläche = $1,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$), $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, T [K]: 298, p : molekularer Fluss, Methode: KC, Messzeit [s]: bis zu 10000, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $(0,6...9,7) \cdot 10^{12}$, variierte Größen: Salz, Länge der Trocknungszeit, Oberfläche des Salzes, Kontaktzeit, Temperatur bei erster Aufnahme

Dlugokencky und Ravishankara 1992:

zitiert in Kenner *et al.* 1993

Donaldson *et al.* 1997:

Substanz: HOCl mit HCl in H_2SO_4 , T [K]: 220 bzw. 250, p [mbar]: 0,6...4, Methode: Bulk-messungen: RWW-FR mit 0...3 Umdrehungen pro Minute, Partikelmessungen: wie bei Hanson und Lovejoy (1996), Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: ~ 1000 , Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $\text{HOCl} \sim 2,5 \cdot 10^{10}$, $\text{HCl} (8...800) \cdot 10^9$, C_l [mol L^{-1}]: 49...75 % bei 250 K, 58...75 % bei 220 K

Elrod *et al.* 1995:

Substanz: $\text{ClONO}_2 + \text{HCl}$ auf Film aus wechselnden Anteilen H_2SO_4 , HNO_3 und HCl , T [K]: 194...233, p [mbar]: ~ 1 , Methode: wwR, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: ~ 1000 , Kontaktzeit [s]: $< 10^{-3}$, Nachweismethode: QMS, C_g [cm^{-3}]: $\sim 3 \cdot 10^{10}$, C_l [mol L^{-1}]: weiter Bereich von H_2SO_4 , HNO_3 und HCl kombiniert

Fenter *et al.* 1994:

Substanz: HNO_3 auf NaCl -, NaBr -, KCl - und KBr -Salz (verschiedene Formen) sowie H_2O und HCl auf NaCl , T [K]: 298 bzw. 355, p [mbar]: molekularer Fluss, Methode: Teflon-beschichtete KC, gepulste und steady-state Experimente, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $(1...1000) \cdot 10^{10}$, RF [%]: 0 %, variierte Größen: Art und Form des Salzes, Behandlung der Probe, Änderung der Kontaktzeit

Fenter *et al.* 1996:

Substanz: N_2O_5 auf NaCl - und KBr -Salz (nicht-porös, verschiedene Formen: Puder $< 10 \mu\text{m}$ bzw. 35...160 μm , Körner mit $d < 200...400 \mu\text{m}$, Spray mit einer Dicke $< 2 \mu\text{m}$ sowie IR-Spektroskopiefenster), T [K]: 298, p [mbar]: molekularer Fluss, Methode: Teflon-beschichtete KC, gepulste und steady-state Experimente, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $(1...1000) \cdot 10^{10}$, RF [%]: 0 %, variierte Größen: Form des Salzes, Behandlung der Probe, Zuführung von Wasserdampf, Änderung der Kontaktzeit

Fenter und Rossi 1996:

Substanz: HONO auf Schwefelsäure-Lösungen und Eis, T [K]: 180...200 auf Eis, 200...270 auf H_2SO_4 , NaCl ($d = 200 \mu\text{m}$) bei 190 K, p [mbar]: molekularer Fluss, Methode: KC, steady-state und gepulst ($\sim 1 \text{ ms}$), Kontaktzeit [s]: bis zu 100, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $\sim 10^{12}$, $X_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [%]: 55...95

Fenter und Rossi 1997:

Substanz: NO_3 auf Eis und flüssigen Schwefelsäurelösungen, T [K]: auf Eis 170...200, auf H_2SO_4 -Lösungen 220...270, p [mbar]: molekularer Fluss, Methode: KC, Nachweismethode: NO_3 in Gasphase mittels LIF, C_l [mol L^{-1}]: 60...95 % H_2SO_4 , RF [%]: Eigendampfdruck der Lösung

Fickert et al. 1998:

Substanz: ClNO_2 auf Wasserfilm und Br^- -haltigen Lösungen, teils mit Cl^- gemischt, T [K]: 274, p [mbar]: 13...35, Methode: herablaufender Flüssigkeitsfilm in FR, laminarer Strom, Filmdicke ~ 100 μm , Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: Film 3, Gas: bei Messungen des Diffusionskoeffizienten 100...500, bei Messungen der Aufnahme ~ 50 , Kontaktzeit [s]: 0,1...0,7, Nachweismethode: MS, C_g [cm $^{-3}$]: $2...5 \cdot 10^{14}$, C_l [mol L^{-1}]: $10^{-4}...10^{-2}$ Br^- , 1 M Cl^- , bei Diffusionsmessungen 0,1...0,5 M KOH, RF [%]: 100 (Sättigung vor Eintritt in Reaktionsraum), variierte Größen: Art der Lösung und deren Konzentration, Druck, Trägergas

Fickert et al. 1999:

Substanz: HOBr auf Film von Halogenidlösungen ($d \sim 50...1000$ μm), T [K]: 274, p [mbar]: 15...35, Methode: wwR, Kontaktzeit [s]: $< 0,05$, Nachweismethode: MS, C_g [cm $^{-3}$]: $10^{12}...10^{13}$, C_l [mol L^{-1}]: $5 \cdot 10^{-6}...10^{-3}$, pH: 4...10

Finlayson-Pitts 1983:

Substanz: NO_2 auf NaCl, T [K]: 298, p [mbar]: 8 (IR) bzw. 0,5 (MS), Methode: IR: Zelle mit NO_2 gefüllt und IR-Spektroskopie durch NaCl-Fenster, die als reaktive Oberfläche dienen, MS: FR mit NaCl auf Boden, C_g [cm $^{-3}$]: 1...8 bzw. 0,5

Flückiger et al. 1998:

Substanz: HCl, HBr und HI auf Eis, T [K]: 190...210, Methode: KC, gepulst ($3 \cdot 10^{14}...5 \cdot 10^{16}$ Moleküle pro Puls) und steady-state, Kontaktzeit [s]: 0,45...1,5, Nachweismethode: MS, C_g [cm $^{-3}$]: $(1...1000) \cdot 10^{10}$, RF [%]: 100

Frenzel et al. 1998:

Substanz: BrNO_2 und ClNO_2 auf verschiedenen wässrigen Lösungen, T [K]: 275...298, Methode: wwR mit direkter Erzeugung der Nitrylhalogenide durch die Lösung, Kontaktzeit [s]: 0,2...5, Nachweismethode: IC, MI/FTIR, UV-Absorption, C_g [cm $^{-3}$]: $\sim 10^{15}$, C_l [mol L^{-1}]: Erzeugung $x \cdot 10^{-3}$, sonst bis zu 1

Fried et al. 1994:

Substanz: N_2O_5 auf monodispersen H_2SO_4 -Tröpfchen, $d = 0,06...0,25$ μm , T [K]: 225...293, p [mbar]: 333...800, Methode: laminarer FR, Erzeugung der Aerosole durch homogene Nukleation, Nachweismethode: spektroskopisch in White-Zelle mittels abstimmbarem Diodenlaser, C_g [cm $^{-3}$]: $2 \cdot 10^{11}...4 \cdot 10^{12}$, $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [%]: 54...82, RF [%]: 0,2...22, variierte Größen: Tropfengröße, RF, T , Gehalt an H_2SO_4

Gardner et al. 1987:

Substanz: SO_2 auf Wasser, T [K]: 295, p [mbar]: 28, Methode: Tropfenstrahlreaktor ($d = 80...190$ μm), Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: Gas 40...100, Tropfen 1600...4400, Kontaktzeit [ms]: 2...13, Nachweismethode: IR-Absorption, C_g [cm $^{-3}$]: $(1,5...15) \cdot 10^{12}$, RF [%]: 100

George et al. 1994:

Substanz: N_2O_5 auf Wasser bzw. 1 M NaCl-Lösung, T [K]: 262...278, p [mbar]: 25...80, Methode: Droplet Train, $d = 80\text{...}150 \mu\text{m}$, Fließgeschwindigkeit: 2 l min^{-1} , Kontaktzeit [ms]: 4...16, Nachweismethode: FTIR, HPLC, C_g [cm^{-3}]: $(5\text{...}500) \cdot 10^{14}$ (Verunreinigung an $\text{HNO}_3 < 8 \%$), $p_{\text{H}_2\text{O}}$ [mbar] = 2,5...7

George et al. 1995:

Substanz: ClNO_2 auf Wasser / Lösungen, T [K]: 268...279, p [mbar]: 13...40, Methode: Droplet train, Nachweismethode: FTIR, IC, C_g [cm^{-3}]: $(0,8\text{...}3) \cdot 10^{15}$, C_l [mol L^{-1}]: NaCl 3, NaI $(1\text{...}10) \cdot 10^{-3}$

Gerecke et al. 2000:

Substanz: NO_2 auf verschiedenen in Brennerflamme erzeugten Rußsorten, T [K]: 298, p [mbar]: $\sim 10^{-4}$, bedingt durch Wasserdampf, Methode: KC, Kontaktzeit [s]: X00, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $(1\text{...}1000) \cdot 10^{10}$, variierte Größen: Konzentration, Rußart, zusätzlicher Fluss von H_2O

Gershenzon et al. 1986:

Substanz: OH auf Eis und 96 % Schwefelsäure, T [K]: 253, p [mbar]: 1,3...6, Methode: FR, Kontaktzeit: 200 ms, Nachweismethode: Resonanzmethoden, C_g [cm^{-3}]: $\leq 10^{12}$

Gershenzon et al. 1999:

Substanz: NO_3 auf trockenem NaCl und NaBr, T [K]: 293 bzw. 373, p [mbar]: 0,6...2,5, Methode: FR, MIESR-Cavity, mit jeweils verstellbarem Injektor im eigentlichen Reaktionsraum, wobei das Salz auf einem Probenhalter am Einlass angebracht ist, Fließgeschwindigkeit [m s^{-1}]: 3...12, Kontaktzeit: Minutenmaßstab, Nachweismethode: ESR, MS, C_g [cm^{-3}]: $3 \cdot 10^9 \text{...} 3 \cdot 10^{11}$ bei MIESR, $\geq 10^{12}$ im FR, RF [%]: trocken, variierte Größen: T , Konzentration, Rußart sowie Art der Erzeugung, z.B. Position in Brennerflamme

Goodman et al. 1998:

Substanz: NO_2 auf NaCl und Al_2O_3 -Partikeln, T [K]: 298, p [mbar]: $(5\text{...}500) \cdot 10^{-3}$, Methode: FTIR und Diffuse Reflexions UV/Vis-Spektroskopie, Oberfläche: Al_2O_3 $101 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, NaCl-Partikel $0,6 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$

Goodman et al. 1999:

Substanz: NO_2 (mit H_2O) auf SiO_2 -Partikeln, T [K]: 298, p [mbar]: $(5\text{...}500) \cdot 10^{-3}$, Methode: FTIR und Diffuse Reflexions UV/Vis-Spektroskopie, Oberfläche: Al_2O_3 $101 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, NaCl-Partikel $0,6 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$

Goodman et al. 2000:

Substanz: HNO_3 auf CaCO_3 -Partikeln ($d = 3,5 \mu\text{m}$, teilweise auch $d = 7,4 \mu\text{m}$), T [K]: 295, p [mbar]: HD: ~ 1 , ND: $5 \cdot 10^{-5}$, Methode: FTIR, KC, Kontaktzeit [s]: < 4000 , Nachweismethode: Transmissions-FTIR, DRUV-Vis-Spektroskopie, TEM, MS, C_g [cm^{-3}]: $(8\text{...}65) \cdot 10^{14}$, RF [%]: 5...95, variierte Größen: alle, Problem: einige Inkonsistenzen, angefangen bei k_{esc} . Des Weiteren ist die Porositätsformel, um auf die wahren Aufnahmekoeffizienten zu kommen, falsch (Seisel/Grassian, 2001, pers. Mitteilung)

Gratpanche und Sawerysyn 1999:

Substanz: NO_3 auf NaCl und NaBr , T [K]: 243...301, Methode: FR mit bedeckter Wand, Nachweismethode: indirekter Nachweis von NO_3 in der Gasphase durch EPR-Detektion von durch die Titration von H mit NO_3 gebildetem OH

Hanson und Ravishankara 1991:

Substanz: ClONO_2 und N_2O_5 auf puren sowie mit HCl dotierten Eis und NAT-Oberflächen in Helium als Trägergas, T [K]: 190...217, p [mbar]: 0,5...2,5, Methode: laminarer FR mit beschichteten Wänden, Eis bildet durchscheinenden Film mit $d = 7\text{...}15\ \mu\text{m}$, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 1300-3000, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $10^9\text{...}3\cdot 10^{10}$, HCl wurde durch 20 ppm-in-Helium-Mischung eingeführt, variierte Größen: Art der Oberfläche, Fließgeschwindigkeit, HCl -Zufuhr ($2\cdot 10^9\text{...}2\cdot 10^{11}\ \text{cm}^{-3}$)

Hanson und Ravishankara 1991a:

Substanz: N_2O_5 und ClONO_2 auf Schwefelsäure (s und l), T [K]: 215...230, p [mbar]: 0,5...3, Methode: wwR, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: Gas 200...4000, Flüssigkeit 1...3, Nachweismethode: CIMS, C_g [cm^{-3}]: $10^{10}\text{...}10^{12}$, ($\text{HCl} < 2\cdot 10^{11}$), $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [%]: 40...75

Hanson 1992:

Substanz: HNO_3 in Helium auf Eis, NAT und gefrorener H_2SO_4 , T [K]: 190...206, p [mbar]: $\sim 0,6$, Methode: zylindrischer FR mit beschichteten Wänden, Schichtdicke $d \sim 2\ \mu\text{m}$ durch Auskondensieren, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 200...2000, Nachweismethode: MS, p_{HNO_3} [mbar]: $10^{-8}\text{...}5\cdot 10^{-7}$, $X_{\text{H}_2\text{SO}_4}$: ausgefrorene 57,7 (SAT) bzw. 59,6 %-ige Lösungen, RF [%]: 20...100 des Eisdrucks

Hanson und Ravishankara 1992a:

Substanz: ClONO_2 und HCl auf Eis und NAT ($d \sim 10\ \mu\text{m}$ (1...50 μm)), T [K]: 191...211, p [mbar]: $\sim 0,6$, Methode: FR, NAT-Erzeugung durch Kondensation von HNO_3 oder anderen Nitrat haltigen Spezies auf Eis (hierfür wird die Zusammensetzung von NAT postuliert), Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 1000...3000, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $\text{HCl } 10^9\text{...}10^{12}$

Hanson und Ravishankara 1992b:

Substanz: HBr und HF auf Glas und Eis ($d = 2\text{...}10\ \mu\text{m}$), T [K]: 201 ± 1 , Methode: zylindrischer FR, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 1500...2400, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $\text{HBr } (0,5\text{...}10)\cdot 10^{10}$, HF , ClONO_2 und N_2O_5 ($1\text{...}10\cdot 10^{12}$), RF [%]: 0 bzw. 50

Hanson et al. 1992:

Substanz: OH und HO_2 auf Wasserfilm ($d = 0,2\ \text{mm}$) und 28 % Schwefelsäurefilm ($d = 0,2\ \text{mm}$), T [K]: 275 (Wasser) bzw. 248 (Schwefelsäure), p [mbar]: Wasser 13, Schwefelsäure 2, Methode: vertikaler wwR, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: Gas 400...5000, Wasser 7,4, Schwefelsäure 4,4, Re : Wasser 35, Schwefelsäure 8, Nachweismethode: beide LIF, wobei HO_2 nach Reaktion zu OH durch NO , C_g [cm^{-3}]: $(0,5\text{...}3)\cdot 10^{11}$, C_l [mol L^{-1}]: $\text{CuSO}_4\ 10^{-3}$ (bei HO_2 -Messungen), RF [%]: 100

Hanson und Ravishankara 1993:

Substanz: ClONO_2 und N_2O_5 in He auf SAT sowie Reaktion von ClONO_2 mit HCl auf NAT, NAD und SAT, T [K]: 191...205, p [mbar]: ~ 65 , Methode: wandbeschichteter FR mit Injektor, Schichtdicke $d \sim 0,05 \mu\text{m}$, Nachweismethode: MS, p_{ClONO_2} [mbar]: $(4...100) \cdot 10^{-8}$, p_{HCl} [mbar]: $(8...250) \cdot 10^{-8}$, C_l [mol L^{-1}]: 57,7 % H_2SO_4 , RF [%]: 20...100, variierte Größen: T , p , Substrat, Annahme: geometrische Oberfläche

Hanson und Ravishankara 1993a:

Substanz: BrONO_2 (+HCl) auf Eis, T [K]: 200, Methode: eisbedeckter FR, Nachweismethode: CIMS von BrONO_2 und gebildetem HOBr

Hanson und Ravishankara 1993b:

Substanz: HCl und HOCl auf H_2SO_4 -Lösungen, T [K]: 200...230, p [mbar]: 0,5...3 (Trärgas He), Methode: horizontaler FR mit Injektor auf statischem Flüssigkeitsfilm, teils im „Boot“ ($h \sim 0,7 \text{ cm}$) am Boden des Reaktors, Fließgeschwindigkeit [$\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$]: 200...3000, Kontaktzeit [s]: 2...800, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $\sim 3 \cdot 10^{10}$, $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$: 45...60 w%, $C_l(\text{HCl})$ [mol L^{-1}]: $(1...20) \cdot 10^{-3}$, RF [%]: 100, variierte Größen: Messungen der HCl -Löslichkeit teils auf HCl -dotierter Schwefelsäure

Hanson und Lovejoy 1994:

Substanz: N_2O_5 in N_2 auf 60...80 % H_2SO_4 -Aerosolen ($a = 0,1...0,2 \mu\text{m}$), T [K]: 230...300, p [mbar]: 820 ± 15 , Methode: laminarer FR, Aerosolerzeugung durch Mischung von Wasserdampf mit SO_3 im Stickstoffstrom, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 1...2 ($\rightarrow Re \sim 20$), Nachweismethode: als Nitrat über MS, C_g [cm^{-3}]: $(1...5) \cdot 10^{13}$, Teilchenzahldichte [cm^{-3}]: $4...100 \cdot 10^4$, Oberfläche: $0,0003...0,005 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$, variierte Größen: zusätzliche Zugabe von HNO_3

Hanson und Ravishankara 1994:

Substanz: ClONO_2 auf Schwefelsäure, auch in Gegenwart von HCl , T [K]: 198...208, p [mbar]: 50, Methode: horizontaler FR mit nahezu ruhender Flüssigkeit (durchschnittlich $d = 0,25 \text{ mm}$, meist weniger, da Abwärtsfluss zum Boden, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: ~ 1100 , Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $\sim 8 \cdot 10^{10}$, $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [%]: 46,6...65, C_l [mol L^{-1}]: HCl $(1...60) \cdot 10^{-4}$, RF [%]: 20...100

Hanson und Lovejoy 1995:

Substanz: ClONO_2 auf 60 % H_2SO_4 -Aerosolen ($a \leq 0,7 \mu\text{m}$), T [K]: 250, p [mbar]: 800 ± 50 , Methode: Aerosol-FR, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 1,3, teils mit Reaktion auf HCl -dotierten ($c \sim 7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) Partikeln

Hanson und Ravishankara 1995:

Substanz: BrONO_2 (+HCl) auf Schwefelsäure (l), T [K]: 210...220, p [mbar]: 0,7, Methode: wwR, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 2000, Nachweismethode: CIMS, C_g [cm^{-3}]: $10^{10}...10^{11}$, $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [%]: 45...70, $C_l(\text{Cl})$ [mol L^{-1}]: $< 2 \cdot 10^{-7}$

Hanson et al. 1996:

Substanz: BrONO_2 auf Schwefelsäureaerosolen ($d \sim 0,1 \mu\text{m}$), T [K]: 249...298, p [mbar]: 240 ± 40 bzw. 825 ± 15 , Methode: Aerosol-FR, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 7, Kontakt-

zeit [s]: ~ 4 , Nachweismethode: CIMS, C_g [cm^{-3}]: $(1\ldots 4) \cdot 10^{12}$, $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [%]: 81/84 (295 K), 58 (243 K), $p_{\text{H}_2\text{O}}$ [mbar]: 0,01...4

Hanson 1997:

Substanz: N_2O_5 auf (57,7...60) % H_2SO_4 -Lösungen, sowohl im Bulk als auch als Aerosol, T [K]: 201...230, p [mbar]: 0,5, Methode: rotierender Nasswandreaktor (RWW) (Schichtdicke $\sim 0,02$ cm) oder mittels statischen Films bzw. Aerosoluntersuchungen im Aerosolreaktor mit verstellbarem Injektor (siehe Lovejoy und Hanson 1995), Fließgeschwindigkeit: 2000 cm s^{-1} , Nachweismethode: als Nitrat mittels MS, Partikelgröße mittels UV-Absorption, C_g [cm^{-3}]: $5 \cdot 10^{10}$ bei den Aerosolexperimenten, $5 \cdot 10^9$ bei den Bulkversuchen, Achtung: HNO_3 -Verunreinigung durch Reaktion mit H_2O , Teilchenradius a [μm]: 0,1, Teilchenzahldichte $\sim 10^6$ Partikel cm^{-3} , Oberflächendichte $\sim 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, C_l [mol L^{-1}]: entweder 57,7...60 % H_2SO_4 oder 5:55 bzw. 15:45 %-Lösungen HNO_3 : H_2SO_4 in Wasser, variierte Größen: Temperatur, Methode, HNO_3 -Gehalt

Hanson 1998:

Substanz: ClONO_2 mit H_2O und HCl in Schwefelsäure und ternäre Mischungen, sowohl als Film an der Wand als auch auf Partikeln, Löslichkeit von HCl in Schwefelsäure bei 200...225 K, T [K]: 200...270, p [mbar]: 0,5...9, bei Partikelmessungen 200, Methode: rotierender FR mit beschichteter Wand, Partikelmessungen wie in Hanson und Lovejoy 1996, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 150...2500, bei Partikelmessungen 6, Nachweismethode: MS, p_{HCl} [mbar]: bei reinen Aufnahmemessungen $\leq 4 \cdot 10^{-9}$ mbar, bei Reaktionsmessungen = $1,2 \cdot 10^{-7}$, $C_l(\text{HCl})$ [mol L^{-1}]: $10^{-2}\ldots 10^{-3}$, X_l : 36...75 % H_2SO_4 , RF [%]: 100, variierte Größen: H_2SO_4 -Gehalt, T

Harrison und Collins 1998:

Substanz: NO_2 und HONO in Luft auf NaCl - und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Aerosolen, T [K]: 279, p [mbar]: 1013, Methode: FR (laminarer Strom) mit sub- μm -Aerosolen, Oberflächenkonzentration [$\text{cm}^2 \text{ cm}^{-3}$]: $0\ldots 5 \cdot 10^{-5}$, Fließgeschwindigkeit: 2 l min^{-1} , Nachweismethode: NO_2 CL-Monitor (1 ppb Präzision), HONO kontinuierliche Analyse (nach Kanda und Taira 1990, Präzision 0,1 ppb), X_{gas} : NO_2 2 ppm, HONO 350 ppb, RF [%]: 50 bzw. 85

Haynes et al. 1992:

Substanz: H_2O auf Eis (dieses auf Al_2O_3 /Tantal-Oberfläche Lufttemperatur-unabhängig), T [K]: Eis 20...185 bzw. bei Evaporation 173...205, Gas 300, p [mbar]: $7 \cdot 10^{-10}$ (Hintergrund), $4,3 \cdot 10^{-6}$ ($T = 20\ldots 165$ K), $1,1 \cdot 10^{-5}$ ($T = 170$ K), $8,7 \cdot 10^{-5}$ ($T = 185$ K), Methode: Reflektionsspektroskopie der inerten mit H_2O beschichteten Oberfläche in statischer UHV-Kammer, Temperaturänderung der Oberfläche, Kühlung durch He(I) , Kontaktzeit [s]: < 1000 , Nachweismethode: Laser-Interferenz-Messungen der Oberfläche durch Reflektion, MS für Hintergrunddruck

Hu et al. 1995:

Substanz: Cl_2 , Br_2 und O_3 auf wässrigen NaBr - und NaI -Tropfen, T [K]: 263...293, p [mbar]: 8...25 in $\text{He}/\text{H}_2\text{O}$ -Dampf-Gemisch, Methode: Tropfenstrahlapparat (monodispers, $d = 120\ldots 250 \mu\text{m}$), Kontaktzeit [ms]: 2...20, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $(0,5\ldots 10) \cdot 10^{13}$, C_l [mol L^{-1}]: $45 \cdot 10^{-4}\ldots 3$, RF [%]: 100

Hu und Abbatt 1997:

Substanz: N_2O_5 in N_2 auf H_2SO_4 - und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Aerosolen, $d = 1\text{...}6\text{ }\mu\text{m}$, $T [\text{K}]$: 297 ± 1 , $p [\text{mbar}]$: 990 ± 15 , Methode: laminarer FR, $Re = 90\text{...}100$, Tropfenerzeugung durch Ultraschallzerstäuber, Fließgeschwindigkeit $[\text{cm s}^{-1}]$: 5, Nachweismethode: MS für Gasphase, optischer Partikelzähler für Teilchenzahl und -größe, $C_g [\text{cm}^{-3}]$: $5\cdot 10^{12}\text{...}1\cdot 10^{14}$, Verunreinigungen an HNO_3 wurden durch P_2O_5 vor dem Reaktionsraum entfernt, Teilchenzahldichte $[\text{cm}^{-3}]$: $3\cdot 10^3\text{...}2\cdot 10^4$ entsprechend $3\cdot 10^4\text{...}7\cdot 10^5\text{ cm}^2\text{ cm}^{-3}$ Aerosoloberfläche, $d [\mu\text{m}]$: ~ 2 , $X_l [\%]$: H_2SO_4 : 17...66, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 20...80, RF [%]: 8,5...94, variierte Größen: Gehalt und Bestandteil der Lösung, RF

Hudson et al. 2001:

Substanz: HBr auf Eis ($d = 1,3\cdot 10^{-8}\text{m}$), $T [\text{K}]$: 90...140, $p [\text{mbar}]$: $7\cdot 10^{-10}$, Methode: Desorptionsmethoden und FTIR, Kontaktzeit [s]: 15...3000, Nachweismethode: MS, $C_g [\text{cm}^{-3}]$: $(9\text{...}50)\cdot 10^8$, RF [%]: 0

Huff und Abbatt 2000:

Substanz: Cl_2 , HOCl, BrCl auf Eis, dotiert mit Bromid, Chlorid oder (1:4)-Mischung von beiden, $T [\text{K}]$: 233 bzw. 248, $p [\text{mbar}]$: 1...3, Methode: FR mit Film $d < 0,1\text{ mm}$, Nachweismethode: MS, $C_g [\text{cm}^{-3}]$: Cl_2 $(8\text{...}30)\cdot 10^{11}$, HOCl $\sim 3\cdot 10^{12}$, BrCl $\sim 4\cdot 10^{12}$, pH: 2...10

Il'in et al. 1992:

zitiert in IUPAC (2001), Substanz: O_3 auf Eis, $T [\text{K}]$: 231...238, $p [\text{mbar}]$: ~ 10 , Methode: FR mit beschichteter Oberfläche, Nachweismethode: optische Absorption bei 254 nm, $C_g [\text{cm}^{-3}]$: $10^{15}\text{...}10^{16}$

Imamura et al. 1997:

Substanz: NO_3 in Helium auf Film ($\sim 0,025\text{ cm}$ dick) wässriger Lösungen, $T [\text{K}]$: 273 ± 1 , $p [\text{mbar}]$: 13...20, Methode: vertikaler wwR mit herablaufendem Film, Fließgeschwindigkeit $[\text{cm s}^{-1}]$: Film ~ 10 , Gas 500...1600, Kontaktzeit [s]: ~ 3 , Nachweismethode: Diodenlaser (White-Anordnung), $C_g [\text{cm}^{-3}]$: $(2\text{...}20)\cdot 10^{11}$, $C_l [\text{mol L}^{-1}]$: verschiedene Ionen $10^{-4}\text{...}10^{-1}$

Imamura und Akiyoshi 2000:

Substanz: Aceton auf H_2SO_4 -Lösungen, $T [\text{K}]$: 230-270, $p [\text{mbar}]$: 1,7...3, Methode: wwR, Drehgeschwindigkeit $[\text{min}^{-1}]$: 10...20, Kontaktzeit [s]: 1000, Nachweismethode: Photoionisations-MS, $C_g [\text{cm}^{-3}]$: $(0,9\text{...}150)\cdot 10^{11}$, $x_{\text{H}_2\text{SO}_4} [\%]$: 50...79, RF [%]: 100

Iraci und Tolbert 1997:

Substanz: HCHO auf Schwefelsäurefilmen ($d = 1\text{...}4\text{ }\mu\text{m}$), $T [\text{K}]$: 194...215, $p [\text{mbar}]$: $< 10^{-4}$, Methode: Vakuumzelle mit Film auf Probenhalter in Zellenmitte, Kontaktzeit [s]: 120...10000, Nachweismethode: MS zur Bestimmung in der Gasphase, FTIR zur Filmuntersuchung, $C_g [\text{cm}^{-3}]$: $(0,1\text{...}100)\cdot 10^{12}$, $X_l [\%]$: H_2SO_4 : 46...96, RF [%]: 100

Jayne et al. 1990:

Substanz: SO_2 auf Wasser, $T [\text{K}]$: 275...282, $p [\text{mbar}]$: 6 bzw. 13, Methode: monodisperser Tropfenstrahl, $d = 110\text{...}230\text{ }\mu\text{m}$, Fließgeschwindigkeit $[\text{cm s}^{-1}]$: 1700...5300, Kontaktzeit [ms]: 0,5...12, Nachweismethode: Laserabsorption, $C_g [\text{cm}^{-3}]$: 10^{13} bzw. 10^{15} , RF [%]: 100, variierte Größen: pH (1...11)

Jayne et al. 1992:

Substanz: HCHO und CH₃CHO auf wässrigen Tropfen ($d = 80\ldots 240\ \mu\text{m}$), T [K]: 267, p [mbar]: 8...25 (Trärgas He und H₂O-Dampf), Methode: Tropfenstrahl, Kontaktzeit [ms]: 1,8...21, Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: $10^{13}\ldots 10^{14}$, pH: 0...15, C_l [mol L⁻¹]: SO₃²⁻ 0,01...1, RF [%]: 100, variierte Größen: pH, Tropfentemperatur

Jayne et al. 1996:

Substanz: HCHO auf HNO₃- und H₂SO₄-Tropfen sowie deren Mischung ($d = 200\ \mu\text{m}$), T [K]: 234...300, p [mbar]: 5...15, Methode: Tropfenstrahl, Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: Tropfen 1500...3000, Kontaktzeit [ms]: 2...15, Nachweismethode: Gasphasen-IR-Absorption, C_g [cm⁻³]: $5\cdot 10^{12}$, X_{HA} [w%]: HNO₃ 20...54, H₂SO₄ 10...85, beide 8...40, RF [%]: 100

Jayne et al. 1997:

Substanz: SO₃ mit H₂O/H₂SO₄-Oberflächen ($d = 0,6\ldots 0,9\ \text{mm}$), T [K]: 283...370, p [mbar]: 130...1000, bei Wandverlust-Untersuchungen 1,4...16, Methode: FR mit Injektor, Reynoldszahl 3000...5000 (turbulenter Fluss), Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: H₂O $10^{13}\ldots 10^{16}$, SO₃ $10^{10}\ldots 10^{14}$

Jech et al. 1982:

Substanz: OH, HO₂ auf diversen Oberflächen: natürliche Aerosole, ÜM-haltige Aerosole und organische Teilchen, T [K]: 298, Methode: FR mit Lanze als Injektor, Radikal-erzeugung durch elektrische Entladung, Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: Kontaktzeit [ms]: 10...40, Nachweismethode: Resonanzfluoreszenz, C_g [cm⁻³]: $< 1,6\cdot 10^{13}$

Kalberer et al. 1996:

Substanz: NO₂ auf Kohlenstoff-Aerosolen ($d = 50\ldots 490\ \text{nm}$), T [K]: 298, p [mbar]: 1013 (Helium/Luft-Mischung), Methode: radioaktive Markierung als ¹³NO₂, Kontaktzeit [s]: 1...45, Nachweismethode: γ -Detektor zum Nachweis der Radioaktivität der isopenmarkierten NO_x-Spezies, C_g [cm⁻³]: $\sim 2,5\cdot 10^{10}$, RF [%]: 25

Kalberer et al. 1999:

Substanz: NO₂ auf Kohlenstoff-Aerosolen ($100\ \mu\text{g m}^{-3}$), T [K]: 295, p [mbar]: 1013 (He-/Luft-Mischung), Methode: radioaktive Markierung als ¹³NO₂, Kontaktzeit [s]: 11 bzw. 98, Nachweismethode: γ -Detektor zum Nachweis der Radioaktivität der isopenmarkierten NO_x-Spezies, C_g [cm⁻³]: $(5\ldots 380)\cdot 10^{10}$, RF [%]: 2...70

Kenner et al. 1993:

Substanz: ClO auf Pyrex, Eis und NAT, Cl₂ auf Eis, O₃ auf Pyrex, Eis und NAT, T [K]: 183 (und 295 für ClO auf Pyrex), p [mbar]: 350 Helium, Methode: Innenwand beschichteter FR, Eisfilm mit $d = 4\ldots 7\ \mu\text{m}$, NAT-Schicht zusätzlich $2\ldots 3\ \mu\text{m}$ darauf, Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: 530 ± 30 , Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: $(2\ldots 3)\cdot 10^{11}$, Erzeugung: aus Mikrowellenentladung von Cl₂ und O₂, Reaktion von Cl mit O₃ in Helium-Strom, variierte Größen: gepulste Experimente zum Vergleich, Annahme: geometrische Oberfläche

Kirchner et al. 1990:

Substanz: HCl, HNO₃, N₂O₅, HONO, PAN auf Wasser, T [K]: 295, PAN bei 282 K, p [mbar]: 1013, Methode: Liquid Jet: laminarer Fluss, d [μm]: 90, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: Jet 630, Luft 330, Kontaktzeit [ms]: 0,03...1, Nachweismethode: LIF für NO₂, sonst IC, x_g [ppm]: HCl \sim 100, HNO₃ \sim 60, N₂O₅ 116, PAN 290, HONO 129 (+170 NO₂)

Kirchner et al. 1997:

Substanz: HOBr auf Eis mit verschiedenen Salzen dotiert, T [K]: 230...240, p [mbar]: 5...20, Methode: FR, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 800, Nachweismethode: TOF-MS, C_g [cm^{-3}]: $(0,6...1,3) \cdot 10^{13}$

Kirchner et al. 2000:

Substanz: NO₂ und HNO₃ in Helium auf verschiedenen Rußsorten ($200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$): kommerziell bis hin zu Ruß aus Dieselmotorabgasen, p [mbar]: 1...3, Methode: FTIR-Zelle mit beschichteten ZnSe-Fenstern, Kontaktzeit: $> 400 \text{ min}$, C_g [cm^{-3}]: NO₂: $(0,016...2,5) \cdot 10^{14}$, HNO₃: $(0,054...2,2) \cdot 10^{14}$, RF [%]: 0 bzw. 40...80

Kleffmann et al. 1998:

Substanz: NO₂ auf Wasser und Schwefelsäure, Methode 1: stationärer 64 L-Quarz-Reaktor, innen beschichtet, ausgelegt als Whitezelle, T [K]: 298, p [mbar]: 0,5...13, Kontaktzeit [min]: < 500 , C_g [cm^{-3}]: $(5...500) \cdot 10^{10}$, Methode 2: Blasenrohr mit angeschlossenem 11 L-Pyrex-Reaktor im Durchlaufbetrieb, T [K]: 248...325, p [mbar]: im Reaktor 1000, C_g [cm^{-3}]: $(5...90) \cdot 10^{13}$, Nachweismethode: Diodenlaser, Flüssigphase mit IC, $X_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [w%]: 0...96, $c_{\text{H}_2\text{O}}$ [cm^{-3}]: $10^{12}...10^{17}$

Kleffmann et al. 1998a:

Substanz: NO₂ auf HClO₄-Lösung, T [K]: 298, p [mbar]: 1000, Methode: Blasenrohr mit angeschlossenem Pyrex-Reaktor, Fließgeschwindigkeit [l min^{-1}]: 1,5, Durchführungszeit [min]: < 400 , Nachweismethode: Diodenlaser-Spektrometrie, C_g [cm^{-3}]: $\sim 6 \cdot 10^{14}$, X_{HClO_4} [w%]: 0...70

Kleffmann et al. 1999:

Substanz: NO₂ auf verschiedenen Sorten Ruß, kommerziell und frisch hergestellt, mit BET-Oberflächen von $20...1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, teilweise mit Schwefelsäure ($10^{15} \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ cm}^{-2}$) vorbehandelt, HONO auf Ruß, T [K]: 298, p [mbar]: 1...980, Methode: Glasreaktor mit Ruß auf Filter, Kontaktzeit: bis zu 400 min, Nachweismethode: Diodenlaser-Spektroskopie, adsorbierte Produkte durch IC nach Extraktion, C_g [cm^{-3}]: NO₂ $10^{13}...10^{15}$, HONO $5 \cdot 10^{13}...8 \cdot 10^{14}$, RF [%]: 0...90, variierte Größen: Rußart, Rußmasse, Vorbehandlung mit H₂SO₄, Druck, Zufuhr von H₂O-Dampf

Koch und Rossi 1998:

Substanz: ClONO auf KBr und ClONO₂ auf NaCl sowie H₂O auf Teflon bzw. Pyrex-Glas, T [K]: 298, p [mbar]: molekularer Fluss, Methode: Verweilzeitmessungen eines gepulsten Reaktandenstrahls durch ein zylindrisches, innen beschichtetes Rohr im Vergleich zu inert ausgekleidetem Rohr, Kontaktzeit [s]: sub-ms-Bereich, Nachweismethode: MS, C_g : $(0,5...10) \cdot 10^{15}$ Moleküle pro Puls

Koch et al. 1999:

Substanz: N_2O_5 und HNO_3 auf KBr und NaCl, T [K]: 298, p [mbar]: molekularer Fluss, Methode: Verweilzeitmessungen eines gepulsten Reaktandenstrahls durch zylindrisches, innen beschichtetes Rohr im Vergleich zu einem inert ausgekleideten Rohr, Kontaktzeit: sub-ms-Bereich, Nachweismethode: MS, C_g : $(0,5 \dots 10) \cdot 10^{15}$ Moleküle pro Puls

Langer et al. 1997:

Substanz: NO_2 auf synthetischen Seesalz- und NaCl-Partikeln in Helium und Luft, T [K]: 298, p [mbar]: 7...13, Seesalz: Teilchengröße [μm]: 0,1...5, BET-Oberfläche [$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$]: $9,40 \cdot 10^4$, NaCl: Teilchengröße [μm]: 1...10, BET-Oberfläche [$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$]: $1,16 \cdot 10^4$, Methode: DRIFTS, Kinetik als Nitratbestimmung an der Oberfläche, Kontaktzeit: ~ 1 s, Nachweismethode: absolute Konzentrationen durch Kolorimetrie als Azofarbstoff nach Greenberg, C_g [cm^{-3}]: $(1,4 \dots 24,4) \cdot 10^{14}$

Laux et al. 1994:

Substanz: HNO_3 auf NaCl(100)-Einkristall, T [K]: 298, p [mbar]: 10^{-10} , effektiver Druck der Reaktanden: 10^{-6} mbar, Methode: UltraHV-Apparatur, Nachweismethode: gebildetes Oberflächennitrat mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ [mbar]: 0,07...10

Lee und Tang 1988:

Substanz: NO_2 in Helium auf Wasser, T [K]: 273, p [mbar]: 37...70, Methode: stop-flow über stehender Flüssigkeitsschicht, Nachweismethode: Laserabsorption, C_g [cm^{-3}]: 10^{15} , C_l [mol L^{-1}]: Hydrochinon: $0 \dots 10^{-2}$, Achtung: Bezeichnung α für Aufnahmekoeffizient!

Leu 1988:

Substanz: N_2O_5 , NO, NO_2 , HCl, O_3 auf Eis, T [K]: 195, p [mbar]: 0,4...0,6, Methode: FR mit beschichteter Wand und Injektor, Fließgeschwindigkeit: 380 cm s^{-1} , Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: 10^{13} , C_l [mol L^{-1}]: HCl: $0 \dots 0,05$

Leu 1988a:

Substanz: H_2O , HCl, Cl_2 und HNO_3 auf Eis, T [K]: 195...200, p [mbar]: 0,4...0,6, Methode: FR mit beschichteter Wand und Injektor, Nachweismethode: MS

Leu et al. 1991:

Substanz: ClONO_2 (+ HCl) auf HNO_3 -dotiertem Eis, T [K]: 196, p [mbar]: 0,4...3, Methode: vertikaler laminarer FR, $d = 25 \dots 116 \text{ }\mu\text{m}$, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 80...2500, Kontaktzeit [ms]: < 15 , Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $(2 \dots 9) \cdot 10^{12}$, X_{HNO_3} [w%]: 44...60

Leu et al. 1995:

Substanz: ClONO_2 und HCl auf $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Substraten ($d = 25 \dots 116 \text{ }\mu\text{m}$, BET-Oberfläche $0,42 \text{ cm}^2 \text{g}^{-1}$), T [K]: 196, p [mbar]: 0,4...3 He, Methode: laminarer FR, Oberflächen durch Kondensation von HNO_3 -Dampf auf Eis, ClONO_2 -Herstellung aus Cl_2O und N_2O_5 , Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 80...2500, Kontaktzeit [ms]: < 20 , Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: ClONO_2 $(2 \dots 40) \cdot 10^{12}$, HCl $(0,5 \dots 63) \cdot 10^{13}$, X_{HNO_3} [%]: 37...55

Leu et al. 1995:

Substanz: HNO_3 und N_2O_5 auf NaCl , ($d = 0,44$ mm, innere Oberfläche $63 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$), T [K]: 223...296, p [mbar]: 0,2...0,7, Methode: FR, reaktive Oberfläche auf dem abgeflachten Boden, ca. 1...4 mm Schichtdicke, Flussgeschwindigkeit $170\text{...}2800 \text{ cm s}^{-1}$, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $(0,2\text{...}98) \cdot 10^{10}$, Trägergas Helium, lineare Nachweisgrenze bei HNO_3 $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, Gegenion SF_6^- , untere Nachweisgrenze $2 \cdot 10^8$ Moleküle cm^{-3} , Nachweis von N_2O_5 erfolgt parallel zu dem von HNO_3 durch Verwendung von Iodid-Ionen, untere Nachweisgrenze 10^8 cm^{-3} . Korrekturen um Gasphasendiffusion gemäß Kaufman et al. 1961, jedoch keine Korrektur um radiale Gradienten

Leu et al. 1997:

Substanz: HNO_3 auf NaBr -Granulat ($d = 0,26 \pm 0,1$ mm) bzw. HBr auf NaNO_3 -Granulat ($d = 0,19 \pm 0,09$ mm), T [K]: 296, p [mbar]: 0,4...0,6, Methode: Boden beschichteter FR mit Injektor, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 1400...1800, Kontaktzeit [s]: $< 10\text{...}20$, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: HNO_3 $2 \cdot 10^{10}$, HBr $2 \cdot 10^{10}$, Korrekturen: Gasphase nach Kaufman 1961, Poren nach Keyser et al. 1993

Li et al. 2001:

Substanz: Aceton, Acetaldehyd und Propionaldehyd auf Oxidpartikeln (BET-Oberflächen) [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]: SiO_2 (200), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (14), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2,3), TiO_2 (50) und CaO (3,9), T [K]: 298, p [mbar]: $\sim 10^{-8}$, Methode: qualitativ: FTIR, diffuse UV-Reflektionsspektroskopie, quantitativ: KC, Kontaktzeit [s]: < 800 , Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $6\text{...}60 \cdot 10^{10}$, $m(\text{Oxid})$ [mg]: 1,4...30

Livingston und Finlayson-Pitts 1991:

Substanz: N_2O_5 in synthetischer Luft auf NaCl (MESH-Größe 20...40 μm , Oberfläche $33 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$), T [K]: 298, p [mbar]: 1013, Methode: FTIR mit NaCl -Überschuss, Kontaktzeit [s]: 0,16, C_g [cm^{-3}]: $1,2 \cdot 10^{14}$, RF: trocken, keine Angabe

Longfellow et al. 1998:

Substanz: HONO in Helium auf H_2SO_4 und auf NaCl -Lösung, T [K]: 205...295, p [mbar]: 0,6...7, Methode: laminarer FR mit beschichteter Wand oder als rotierender Reaktor, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 200...2000, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $10^{11}\text{...}10^{11}$, C_l [mol L^{-1}]: HCl : $5 \cdot 10^{-6}\text{...}3 \cdot 10^{-2}$, 50...83 % H_2SO_4 , variierte Größen: Reaktor

Longfellow et al. 1999:

Substanz: NO_2 in Helium auf Ruß (Methan, Hexan, Propan, Kerosin), T [K]: 263 bzw. 296, p [mbar]: 1...13 He oder N_2 , Methode: laminarer FR mit beschichteter Wand (55 cm^2 Oberfläche), Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 100...1000, Nachweismethode: MS, variierte Größen: Reaktor, Konzentrationen der Lösung, RF [%]: 0...50

Lovejoy und Hanson 1995:

Substanz: N_2O_5 auf 70 % Schwefelsäure-Aerosolen mit $a = 0,05\text{...}0,15 \mu\text{m}$, T [K]: 300, p [mbar]: 830 ± 20 , Methode: Aerosol-FR mit laminarer Strömung in N_2 , sowohl gepulst als auch im Flussbetrieb, Fließgeschwindigkeit: 1 cm s^{-1} , $Re \sim 20$, Kontaktzeit [s]: 20, Nachweismethode: Nitrat mittels MS, C_g [cm^{-3}]: $(3\text{...}20) \cdot 10^{12}$, C_l [mol L^{-1}]: 60...80 % H_2SO_4 , LWC: $< 5 \cdot 10^{-9}$, Teilchenzahl [cm^{-3}]: $5 \cdot 10^4\text{...}1 \cdot 10^6$

Magi et al. 1997:

Substanz: Ozon bzw. CH_3OOH auf Wasser bzw. Iodid-Lösung, immer flüssig, T [K]: 275...293 für Ozon, 261...281 für MHP, p [mbar]: 10...40 Helium, Methode: Droplet Train, $d = 80...150 \mu\text{m}$, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: Tropfen 1500...2000, Gas: (200...650) mL min^{-1} , Kontaktzeit [ms]: 2...20, Nachweismethode: Ionenfalle, MS, FTIR zur Identifizierung, Aktivität [mol L^{-1}]: 0,3...3, , RF [%]: 100

Martin et al. 1980:

Substanz: ClO auf H_2SO_4 -Film, T [K]: 221...296, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ [mbar]: konstant $6,5 \cdot 10^{-4}$

Mertes und Wahner 1995:

Substanz: NO_2 und HONO in He/ H_2O auf Wasser, T [K]: Luft 298, Strahl 276...282, p [mbar]: 310...360, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ [mbar]: 7,0...8,6m, Methode: Liquid Jet ($d = 100 \mu\text{m}$, $l = 3...6 \text{ mm}$, Flussrate Strahl [mL min^{-1}]: 2, Flussrate Gas [$\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$]: 8,5, Flussgeschwindigkeit Strahl [cm s^{-1}]: 424, Geschwindigkeit Gas [cm s^{-1}]: 2, Kontaktzeit [s]: 0,16 bzw. 0,32, Nachweismethode: Flüssigphase: Photometrie als Nitrit und Nitrat als gebildeter Farbstoff, Detektionslimit $0,07 \mu\text{mol L}^{-1}$, Gasphase: DOAS 335...445 nm, Detektionslimit für NO_2 und HONO durch Rauschen bei $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, C_g [cm^{-3}]: NO_2 : $9 \cdot 10^{14}...8 \cdot 10^{15}$, HONO: $2 \cdot 10^{13}...9 \cdot 10^{14}$, pH: 7 bzw. 12, RF [%]: 100

Middlebrook et al. 1992:

Substanz: H_2O und HNO_3 auf NAT-Film, T [K]: 197, p [mbar]: HNO_3 : $(5,3...13,3) \cdot 10^{-7}$, H_2O : $2 \cdot 10^{-4}$, Methode: statische Kammer, Nachweismethode: FTIR

Mirabel et al. 1996:

wie Ponche et al. 1993

Molina et al. 1997:

Substanz: ClONO_2 mit HCl auf α -Aluminiumoxid und Pyrexglas des Reaktors, T [K]: 190...230, p [mbar]: ~ 1 , Methode: Niederdruck-FR mit Injektor für reaktive Substanz, stationäres Gleichgewicht, sowohl glatte Oberfläche als auch $\sim 3 \text{ mm}$ -Partikel mit unregelmäßiger Form, Fließgeschwindigkeit: 2800 cm s^{-1} , Nachweismethode: MS, C_g [Torr]: ClONO_2 $(1...10) \cdot 10^{-7}$, HCl $(1...10) \cdot 10^{-6}$, teils H_2O ($3,8 \cdot 10^{-4}$ Torr), HNO_3 $3,8 \cdot 10^{-7}$ Torr, variierte Größen: Form der Partikel, Zufuhr von H_2O und HNO_3

Morris et al. 2000:

Substanz: HCl, HBr und HNO_3 auf 70 % unterkühlter D_2SO_4 -Schicht ($d = 0,2 \text{ mm}$), T [K]: 213, p [mbar]: $< 2 \cdot 10^{-6}$, Methode: Molekularstrahl-Streuung ($d_{\text{Strahl}} = 0,78 \text{ cm}$), Kontaktzeit [s]: 0,046...0,46, Nachweismethode: TOF-MS, RF [%]: 0

Mozurkewich et al. 1987:

Substanz: HO_2 auf monodispersen wässrigen Aerosolen ($d = (0,05...0,1) \mu\text{m}$, Salze: LiNO_3 bzw. NH_4HSO_4 und CuSO_4 -Überschuss), T [K]: 293, p [mbar]: 1000, Methode: Aerosol-FR im laminaren Fluss, Erzeugung von HO_2 aus H_2 und H_2O durch Leitung über einen glühend heißen Nichrome-Draht, Erzeugung der Aerosole durch Kollisionsatomisierer, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: $2,75 \pm 0,65$, Kontaktzeit [s]: ~ 60 , Nachweismethode: CL

von aus NO durch HO_2 konvertiertem NO_2 , $C_g [\text{cm}^{-3}]$: $(1\ldots 10) \cdot 10^8$, $C_l [\text{mol L}^{-1}]$: CuSO_4 0,006...0,07, Teilchendichte $[\text{cm}^{-3}]$: $(2\ldots 3) \cdot 10^5$, RF [%]: ~ 75 , pH: 5 bzw. 7, Auswertung nach Fuchs und Sutugin 1970

Mozurkewich und Calvert 1988:

Substanz: N_2O_5 auf Aerosolen verschiedener $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Mischungen bzw. reiner Schwefelsäurelösung, $T [\text{K}]$: 274 bzw. 293, $p [\text{mbar}]$: 1013, Methode: FR mit laminarem Strom und Injektor, Aerosole werden vorgelegt, Nachweismethode: CL der verbleibenden NO nach Zersetzung gasförmiger N_2O_5 mit NO zu NO_3 , $C_g [\text{cm}^{-3}]$: $5 \cdot 10^{12}$, Teilchenzahl-dichte $[\text{cm}^{-3}]$: maximal $2,5 \cdot 10^5$, Nassradien von 40...100 nm, RF [%]: 1...76, variierte Größen: Verhältnis von NH_3 zu H_2SO_4 , T , RF

Msibi et al. 1993:

Substanz: NO_2 , NH_3 , auf wässrigen Lösungen von Ascorbat bei pH 9,3 bzw. deionisiertem Wasser bei pH 7, HONO und HNO_3 auf Natriumcarbonatlösung (1% Na_2CO_3 , 1 % Glycerin in 50/50 Methanol/Wasser), $T [\text{K}]$: 293, $p [\text{mbar}]$: ~ 200 (Rückschluss aus den Werten), Methode: ringförmiger Abscheide-FR mit Bulk-Oberflächen, Kontaktzeit [min]: ~ 15 , Fließ-geschwindigkeit: 6 l min^{-1} , Nachweismethode: Fluorimetrie, Nachweis der Ionen durch IC, x_g : NH_3 : 8 ppm, NO_2 : 38 ppm, RF [%]: 97

Msibi et al. 1994:

Substanz: N_2O_5 auf Wasser, Salzlösungen und trockenem Salz (bei hoher RF), $T [\text{K}]$: 293, Methode: ringförmiger Abscheide-FR mit Bulk-Oberflächen, Kontaktzeit [s]: 450, Nachweismethode: IC, HPLC, $x_{\text{NaCl}, \text{NH}_4\text{HSO}_4} = 5 \%$, RF [%]: 45...97

Müller und Heal 2002:

Substanz: O_3 auf wässrigen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen, $T [\text{K}]$: 293, $p [\text{mbar}]$: 16...25, Methode: vertikaler wwR mit herabfließendem Film, Fließgeschwindigkeit (Gas)[cm s^{-1}]: ~ 500 , (Film) [ml s^{-1}]: $< 2,5$, Kontaktzeit [s]: 0,02...0,1, Nachweismethode: UV Absorption, $C_l [\text{mol L}^{-1}]$: 0,02...0,2

Oppliger et al. 1997:

Substanz: ClONO_2 auf Eis, teilweise HCl-dotiert, außerdem HOCl auf Eis, $T [\text{K}]$: 160...200, $p [\text{mbar}]$: molekularer Fluss, Methode: KC, gepulst und steady-state, teils im Gleichstrom mit HCl, Aufnahmemessungen auf HCl wurden bei einigen zig Monolagen durchgeführt, so dass ClONO_2 quasi-flüssige Schicht sieht, Eisschicht (~ 5 Monolagen) wird durch Kondensation von Wasserdampf bei der Temperatur des Experiments erzeugt, Fließgeschwindigkeit: $(1\ldots 500)10^{14} \text{ Moleküle s}^{-1}$, Kontaktzeit [s]: 0,25...15, Nachweismethode: MS, RF [%]: 100,

Park und Lee 1988:

Substanz: HONO in Wasser, $T [\text{K}]$: 273...303, $p [\text{mbar}]$: 1013, Methode: Blasensäule mit gelöster HONO und Durchführung von N_2 mit NO_x -Nachweis in der Gasphase, Kontaktzeit [s]: < 2000 , Nachweismethode: CL, konduktometrische pH-Wert-Messung, $C_l [\text{mol L}^{-1}]$: HONO: $2 \cdot 10^{-6}$ (Löslichkeitsmessung), $4,5 \cdot 10^{-5}$ (kinetische Studien), pH: 2,13...3,33

Percival *et al.* 1999:

Substanz: HBr und HI auf Eisfilm ($d = 12,5 \pm 3,5 \mu\text{m}$), T [K]: 200...233, p [mbar]: 1,3...5, Methode: vertikaler wwR, Kontaktzeit [s]: $\sim 10^{-2}$, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $(1...30) \cdot 10^{12}$, RF [%]: 100

Peters und Ewing 1996:

Substanz: NO_2 auf $\text{NaCl}(100)$ -Einkristall, T [K]: 298, p [mbar]: a) 0,15-3,5 mbar NO_2 , b) 500 mbar (NO_2 (3,1 mbar) in N_2), c) 9,5 mbar (NO_2 in H_2O -Dampf), Methode: stationärer Reaktor, in dem die Einkristalle platziert sind, alle Stunde Austausch der Gasmischung, bei NO_2 in H_2O -Dampf alle 10 Minuten Austausch, Nachweismethode: FTIR-Spektroskopie der gebildeten Nitrationen bzw. des gebildeten NOCl in der Gasphase, C_g [cm^{-3}]: NO_2 0,15...3,5 mbar, variierte Größen: NO_2 -Partialdruck, Badgas

Ponche *et al.* 1993:

Substanz: NO_2 , NH_3 , HNO_3 , SO_2 auf Wasser, T [K]: 297, p [mbar]: 45...95, Trägergas $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$, Methode: Tropfenstrahl bei koaxialer Führung von Gasstrom und Tropfen, Tropfendurchmesser: 80...110 μm bei 480...2000 cm s^{-1} , resultierend in Kontaktzeit t im Millisekundenbereich, Nachweismethode: IC in der flüssigen Phase, C_g [cm^{-3}]: $6,9 \cdot 10^{11} \dots 2 \cdot 10^{14}$, pH: 4...11, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ [mbar]: 24...43

Achtung: Bezeichnung Massenakkommodationskoeffizient, gemeint ist Aufnahmekoeffizient, der nicht deutlich abgesteckt wird. Bevor die Tropfen in die Reaktionszone gelangen, werden sie in der Pufferzone über Wasser geleitet, um Gleichgewicht herzustellen. Es findet keine Verdampfung statt. Vor der Untersuchung werden die gesammelten Tropfen gefroren, damit keine Chemie mehr stattfinden kann.

Quinlan *et al.* 1990:

Substanz: N_2O_5 auf Eis, teils mit HNO_3 (bis hin zu NAT) angereichert, T [K]: 188, p [mbar]: molekularer Fluss, Methode: KC, Eisfilm (5000...50000 Schichten) durch Auskondensieren von Dampf, Eisbulk durch Ausfrieren von Flüssigkeit, Nachweismethode: MS, Fluss [$\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]: $(5...50) \cdot 10^{13}$, C_l [mol L^{-1}]: 0...25 M% HNO_3 , RF [%]: 100, um Verdampfen zu vermeiden, variierte Größen: Fluss, Art des Eises (Film vs. Bulk)

Rattigan *et al.* 2000:

Substanz: SO_2 auf Schwefelsäure mit Untersuchung der Reaktivität gegenüber H_2O_2 , O_3 und HONO sowie in Gegenwart von $\text{HNO}_3(\text{aq})$, T [K]: 293, p [mbar]: 65...80, Methode: horizontaler Blasensäulen-FR, H_2O_2 in Gasphase zugeführt, HONO durch Erzeugung in der Flüssigphase aus NOHSO_4 , O_3 aus Gasphase, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 15...25, Kontaktzeit [s]: ≤ 10 , Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: SO_2 $10^{15} \dots 10^{16}$, O_3 $(1,5...10) \cdot 10^{16}$, C_l [mol L^{-1}]: H_2O_2 0...0,57, HONO $10^{-5} \dots 3 \cdot 10^{-3}$, $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [%]: 1...70, $\rightarrow \text{pH} \leq 1$

Reihs *et al.* 1990:

Substanz: HNO_3 auf flüssigen H_2SO_4 -Lösungen, T [K]: 188...223, p [mbar]: molekularer Fluss, Methode: KC, Kontaktzeit [s]: ≤ 2000 , Nachweismethode: MS, $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [%]: 58...74, ACHTUNG: Falsche Herleitung des Löslichkeitsterms der Widerstandsformel: $\pi^{1/2}$ fehlt!

Robinson et al. 1997:

Substanz: ClONO₂ aus Schwefelsäure, T [K]: 230...260, Methode: Droplet train-FR, Nachweismethode: Laser-Absorption in White-Anordnung, $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [%]: 39...59

Rogaski et al. 1997:

Substanz: NO₂, HNO₃, SO₂ und O₃ sowie H₂O auf amorphem Kohlenstoff (FW2, ca. 13 nm Durchmesser), T [K]: 298, p [mbar]: $(0,7...13) \cdot 10^{-3}$, Methode: KC, Kontaktzeit [s]: gemessen über 200 s, Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: $10^{13}...10^{15}$, RF [%]: < 1, variierte Größen: Substrate, gemeinsamer Fluss verschiedener Substanzen

Rossi et al. 1987:

Substanz: ClONO₂ auf Schwefelsäure, T [K]: 300, Methode: KC, Nachweismethode: CIMS, C_g [cm⁻³]: H₂O $1,5 \cdot 10^{13}$, ClONO₂ $(9,4...450) \cdot 10^{11}$, $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [%]: 95,6

Rossi et al. 1996:

Substanz: NO_x auf verschiedenen Salzen und Ruß, T [K]: 298, p [mbar]: Bereich des molekularen Flusses, Methode: KC als gepulste und steady-state-Experimente, Nachweismethode: MS, variierte Größen: Substanzen und Substrate, Probenmasse

Rudich et al. 1996:

Substanz: NO₃ in Helium auf Film von Wasser bzw. wässrigen Lösungen von NaCl, NaBr und NaNO₂, T [K]: 273 ± 1 , p [mbar]: 11...17, Methode: vertikaler wwR mit herabfließender Lösung, Fließgeschwindigkeit: Flüssigfilm $10...15 \text{ cm s}^{-1}$, Gas $650...1600 \text{ cm s}^{-1}$, Kontaktzeit [ms]: 18...26, Nachweismethode: NO₃-Absorption mittels Diodenlaser in White-Zellenanordnung, C_g [cm⁻³]: $(2...10) \cdot 10^{11}$, C_l [mol L⁻¹]: NaCl : 0,01...0,5, NaBr $10^{-4}...0,01$, NaNO₂ $(5...38) \cdot 10^{-4}$, $p(\text{H}_2\text{O})$ [mbar]: 6, variierte Größen: Konzentration der Lösungen

Rudich et al. 1996a:

Substanz: NO₃ auf KI-Lösungen, T [K]: 273 ± 1 , p [mbar]: 12...23, Methode: vertikaler wwR mit herabfließender Lösung, Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: 530...1100, Nachweismethode: NO₃-Absorption mittels Diodenlaser in White-Zellenanordnung, C_g [cm⁻³]: $(2...10) \cdot 10^{11}$, C_l [mol L⁻¹]: $(0,5...8) \cdot 10^{-5}$, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ [mbar]: 6, pH: 5...6,5

Saastad et al. 1993:

Substanz: NO und NO₂ auf reinem Eis und 70 w% Schwefelsäure, T [K]: 193...243, Methode: statisches System, Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: $10^{11}...10^{14}$

Saathoff et al. 2001:

Substanz: NO₂, HNO₃, NO₃, N₂O₅, HO₂, HNO₄ auf Ruß ($200 \mu\text{g m}^{-3}$), T [K]: 295, p [mbar]: 1013, Methode: Aerosolkammer AIDA (84 m^3 Volumen) über mehrere Tage, Nachweismethode: FTIR, C_g [cm⁻³]: NO₂: $2,5 \cdot 10^{12}$, HNO₃: $1,2 \cdot 10^{13}$, RF [%]: 0 bzw. 50

Scheer et al. 1997:

Substanz: NOCl auf wässrigen Lösungen, T [K]: 273...293, p [mbar]: 120 bzw. 1000, Methode 1: wwR, Fließgeschwindigkeit [ml min⁻¹]: Gas 700...900, Lösung 5...9, Kontaktzeit [ms]: 60, Methode 2: Tropfenstrahlapparatur mit $d = 90...150 \mu\text{m}$, Fließgeschwindigkeit

keit [cm s^{-1}]: 680...2300, Kontaktzeit [ms]: 2...20, Nachweismethode: IC, X_g [ppmv]: 500, C_l [mol L^{-1}]: NaCl: 1, HCl: 0,1...1, NaOH: 0,14...1

Schütze und Herrmann 2002:

Substanz: HNO_3 , N_2O_5 und O_3 auf wässrigen Einzelpartikeln ($d = 2...3 \text{ mm}$), T [K]: 293, p [mbar]: 50...100, Methode: horizontaler FR mit Kontakt am zentrierten Einzelpartikel, Nachweismethode: UV-Vis-Absorption durch den Tropfen, C_g [cm^{-3}]: N_2O_5 ($2,3...4,6$) $\cdot 10^{13}$, HNO_3 ($3,2...5,7$) $\cdot 10^{13}$, O_3 ($6,6...9$) $\cdot 10^{11}$, $C_l(\text{NaI})$ [mol L^{-1}]: ($1...400$) $\cdot 10^{-2}$, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ [mbar]: 8...25

Schweitzer et al. 1998:

Substanz: N_2O_5 , BrNO_2 , und ClNO_2 auf wässrigen Lösungen, T [K]: 262...278 (N_2O_5), 275...293 (XNO_2), p [mbar]: 1000 (Tropfenstrahl), 20...40 (FR), Methode: Tropfenstrahlapparat ($d = 80...150 \text{ }\mu\text{m}$) für N_2O_5 , vertikaler wwR ($d = (6,1...12) \cdot 10^{-3} \text{ cm}$) für die Nitrylhalogenide, Kontaktzeit [s]: 0,05...0,2, Nachweismethode: FTIR und MS, C_g [cm^{-3}]: $\sim 4,5 \cdot 10^{15}$, C_l [mol L^{-1}]: 0...1 (NaCl, NaBr, NaI)

Schweitzer et al. 2000:

Substanz: HCl, HBr und HI auf wässrigen Tropfen ($d = 80...150 \text{ }\mu\text{m}$) und NaOH-Lösung, T [K]: 262...281, p [mbar]: 1000 Helium und Wasserdampf, Methode: Droplet train-Technik, Kontaktzeit [ms]: 0...20, Nachweismethode: Ionenfallen-MS, C_g [cm^{-3}]: $10^{12}...10^{14}$, C_l [mol L^{-1}]: 1 M NaOH, Bemerkung: keine Sättigungseffekte!

Seisel und Rossi 1997:

Substanz: HONO und HBr auf Eis, gefrorenen HBr-Lösungen und Schwefelsäure, fest und gefroren, T [K]: 180...220, p [mbar]: molekularer Fluss, Methode: KC, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: HONO ($1...100$) $\cdot 10^{11}$, HBr ($2...80$) $\cdot 10^{11}$, X_{HBr} [w%]: 0,08...50, $x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [%]: 10...95, variierte Größen: Verhältnis der Flüsse zueinander, HX im Fluss oder auf Eis

Seisel et al. 1997:

Substanz: NO_3 auf NaCl und KBr, Puder ($d = 60...160 \text{ }\mu\text{m}$), Körner ($d = 550...630 \text{ }\mu\text{m}$) und Spray (keine innere Oberfläche), T [K]: 298, p [mbar]: molekularer Fluss ($< 4 \cdot 10^{-5}$), Methode: KC, Kontaktzeit [s]: 0,2...5, Nachweismethode: LIF und MS, C_g [cm^{-3}]: ($1...1000$) $\cdot 10^{10}$, RF [%]: 0, variierte Größen: NO_3 -Konzentration, Substrat

Seisel et al. 1998:

Substanz: N_2O_5 auf Eis, dotiert oder im gleichzeitigen Fluss mit HBr oder HCl, T [K]: 180...200, p [mbar]: molekularer Fluss, Methode: KC, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: N_2O_5 ($5...250$) $\cdot 10^{10}$, HBr ($2...250$) $\cdot 10^{10}$, HCl ($1,1...1,7$) $\cdot 10^{11}$, C_l [mol L^{-1}] teilweise HBr in Eis: 0,1, variierte Größen: Verhältnis der Flüsse zueinander, HX im Fluss oder auf Eis

Seisel et al. 1999:

Substanz: NO_3 auf Eis sowie getrockneten Salzen (NaCl, KBr, KI, NaI) in Gegenwart von HX (X= Cl, Br und I), Beschaffenheit der Salze: Puder mit Durchmessern von 60...160 μm , gesiebte Partikel mit $d = 550...630 \text{ }\mu\text{m}$ und nicht-poröses Spray, T [K]: 298 bzw. 190, p [mbar]: molekularer Fluss, Methode: KC im steady-state-Betrieb, Kontaktzeit [s]:

0,2...3,5, Nachweismethode: MS, LIF, C_g [cm⁻³]: NO₃ (1...1000)·10¹⁰, HX 10¹⁰...10¹², variierte Größen: Oberflächenbeschaffenheit, zusätzliches Halogenoxid in Gasphase

Shi et al. 1999:

Substanz: NH₃ in wässrige Tropfen (flüssig), T [K]: 263...293, p [mbar]: 9...28, Methode: monodisperser Tropfenstrahl ($d = 150...300$ μm), Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: 1500...3000, Kontaktzeit [ms]: 2...15, Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: (5...300)·10¹², pH: 0...13, p_{H_2O} [mbar]: 2,8...23

Shimono und Koda 1996:

Substanz: SO₂ auf Wasser, T [K]: 295,5, p [mbar]: 37...130, Methode: „impinging flow field“: gegenläufige Strömung von Gas- und Flüssigphase, die sich beide erneuern, Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: Gas 35...730, Wasser 0...20, Kontaktzeit [ms]: 25...42, Nachweismethode: LIF, C_g [cm⁻³]: 3,3·10¹¹...1,1·10¹⁴, RF [%]: 100, variierte Größen: Strömungsgeschwindigkeiten, pH-Wert

Sverdrup und Kuhlman 1980:

Substanz: NO₂ auf künstlichen Seesalz- und NaCl-Partikeln, RF [%]: 44...88

Swartz et al. 1997:

Substanz: HCHO in wässriger (NaCl-)Lösung, T [K]: 293, p [mbar]: 60, Methode: horizontaler Blasenzug durch Flüssigkeit, Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: Flüssigkeit 15...35, Gas 3 mL s⁻¹, Kontaktzeit [s]: 0,1...10 durch Änderung der Injektorposition, Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: (5...500)·10¹⁴, C_l [mol L⁻¹]: 0...4, variierte Größen: Kontaktzeit, C_g , C_l

Swartz et al. 1999:

Substanz: NH₃ in Schwefelsäure-Tropfen (flüssig), T [K]: 248...288, p [mbar]: 4...32, Methode: monodisperser Tropfenstrahl ($d = 50...350$ μm), Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: 1500...3000, Kontaktzeit [ms]: 2...15, Nachweismethode: IR-Diodenlaser, C_g [cm⁻³]: ~ 5·10¹², $X_{H_2SO_4}$ [%]: 20...70, RF [%]: 0...100

Tabor et al. 1994:

Substanz: NO₂ auf amorphem Kohlenstoff (FW2: BET-Oberfläche 460 m² g⁻¹, Printex 60: BET-Oberfläche 115 m² g⁻¹, Lamp Black FS 101: BET-Oberfläche 20 m² g⁻¹), T [K]: 298, p [mbar]: (0,1...13)·10⁻³ (pures NO₂), Methode: KC, Nachweismethode: MS, alternativ *in situ* LIF, C_g [cm⁻³]: (0,3...30)·10¹³

Takami et al. 1998:

Substanz: OH auf Wasser, T [K]: 281...312, p [mbar]: ~ 100, Methode: impinging flow, Fließgeschwindigkeit [L min⁻¹]: Wasser 0,01...0,2, Kontaktzeit [ms]: 50...250, Nachweismethode: LIF, C_g [cm⁻³]: ~ 1·10¹², pH 1...13, eingestellt durch NaOH bzw. H₂SO₄

Tang und Lee 1987:

zitiert in Utter et al. 1992

Thomas et al. 1998:

Substanz: NO_3 auf Wasser bzw. NaCl -Lösungen, T [K]: 293, p [mbar]: 1025, Methode: Serie von wetted denuders, Nachweismethode: photometrisch, C_g [cm^{-3}]: $2,8 \pm 1,3 \cdot 10^{11}$, C_l [mol L^{-1}]: $\text{NaCl} \leq 0,1$, $p(\text{H}_2\text{O})$ [mbar]: 25 mbar

Tolbert et al. 1987:

Substanz: ClONO_2 (+ HCl) auf Eis und HNO_3 dotiertem Eis, T [K]: 185, Methode: KC, Nachweismethode: MS, TDS, C_g [cm^{-3}]: 10^{13}

Tolbert et al. 1988:

Substanz: N_2O_5 auf Eis, teilweise im Fluss mit HCl , teilweise auch auf mit HCl (7 bzw. 14 Mol-%) dotiertem Eis (Erzeugung durch Kondensation dieser Lösungen), T [K]: 185, p [mbar]: $\sim 10^{-2} \dots 10^{-3}$, Methode: KC, Nachweismethode: Thermale Desorptions-Spektrometrie, MS, C_g [cm^{-3}]: $3 \cdot 10^{13}$, in Messungen mit HCl : NO_2 $3 \cdot 10^{14}$, HCl $1,7 \cdot 10^{14}$

Tolbert et al. 1988a:

Substanz: ClONO_2 , HCl und HNO_3 auf H_2SO_4 -Oberflächen, teils unterkühlt, teils kristallin, T [K]: 210...230 bzw. 295, p [mbar]: $5 \cdot 10^{-4}$ (H_2O), $0,2 \cdot 10^{-3}$ (HCl), $6 \cdot 10^{-3}$ (ClONO_2), Methode: KC, Nachweismethode: MS, $X_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [%]: 65...75, für Reaktion von ClONO_2 mit HCl Konzentrationsverhältnis $\text{HCl}:\text{ClONO}_2 = 2 \cdot 10^{-4}$

Tolbert und Middlebrook 1990:

Substanz: H_2O auf Eis und NAT, T [K]: 163, p [mbar]: 10^{-5} , Methode: FR befüllt und aufwachsen gelassen, Kontaktzeit [s]: Stundenmaßstab, Nachweismethode: FTIR, MS, C_g [cm^{-3}]: $\sim 10^{12}$,

Tolbert et al. 1993:

Substanz: HCHO auf flüssigen 60...75 % H_2SO_4 -Oberflächen, T [K]: 208...233, p [mbar]: Knudsenströmung, Methode: KC, Fließgeschwindigkeit [s^{-1}]: $(1...8) \cdot 10^{14}$, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $(2...20) \cdot 10^{10}$, C_l [mol L^{-1}]: $\text{HCHO} < 10^{-3}$, variierte Größen: Rührprozess

Underwood et al. 1999:

Substanz: NO_2 auf 20...2000 mg Al_2O_3 , TiO_2 und Fe_2O_3 , T [K]: 298, p [mbar]: 0,5, Methode: KC im stationären Gleichgewicht mit MS sowie IR-spektroskopischer Nachweis der Oberflächenprodukte, C_g [cm^{-3}]: $3 \cdot 10^{11} \dots 3 \cdot 10^{14}$, RF [%]: trocken

Utter et al. 1992:

Substanz: O_3 auf wässrigem Film ($d \sim 200 \mu\text{m}$), T [K]: 276, p [mbar]: 13...15 ($\text{He} + \text{H}_2\text{O}$), Methode: wwR, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: Gas 300...1000, Film 5...15, Nachweismethode: CL, C_g [cm^{-3}]: $\sim 10^{11} \dots 10^{13}$, C_l [mol L^{-1}]: Na_2SO_3 $5 \cdot 10^{-5} \dots 0,18$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $2 \cdot 10^5 \dots 0,17$, SnCl_2 $9,6 \cdot 10^{-5} \dots 0,64$, RF [%]: 100

Van Doren et al. 1990:

Substanz: HNO_3 , HCl und N_2O_5 in Helium/Wasserdampf auf Wasser, T [K]: 268...294, p [mbar]: 6...26, Methode: FR mit monodispersen Tropfenstrahl mit $d = 200 \mu\text{m}$, Referenzsubstanz CH_4 im Gasstrom, um Nulllinie durch Flussschwankungen ausgleichen

zu können, Nachweismethode: IR-Absorptionsspektroskopie in White-Zelle, RF [%]: trocken, Korrektur um Diffusion in der Gasphase und Faktor $-\frac{1}{2}$

Van Doren *et al.* 1991:

Substanz: HNO_3 und N_2O_5 in $\text{He}/\text{H}_2\text{O}$ -Dampf-Gemisch auf Wasser und 73 %- H_2SO_4 -Lösungen, T [K]: 283 ± 1 , p [mbar]: 14..15, Methode: Tropfenkammer als FR, monodisperse Tropfen mit $d \sim 200 \text{ }\mu\text{m}$, Kontaktzeit [s]: $(1...2) \cdot 10^{-3}$, Nachweismethode: IR-Absorptionsspektroskopie, RF [%]: trocken, Werte wurden um die Gasphasendiffusion korrigiert, Bildung von HNO_3 an den Wänden konnte nicht ausgeschlossen werden

Vogt und Finlayson-Pitts 1994:

Substanz: NO_2 und HNO_3 auf 1...5 μm -NaCl-Partikeln, T [K]: 298, p [mbar]: 30, Methode: DRIFTS mit langsamem Fluss (110 Minuten Kontaktzeit), Nachweismethode: Absorption des entstehenden Nitrats als Azofarbstoff, C_g [cm^{-3}]: $(2...29) \cdot 10^{14}$, variierte Größen: H_2O -Zufuhr bzw. -entfernung von der Oberfläche

Wahner *et al.* 1998:

Substanz: N_2O_5 auf NaNO_3 -Aerosol (hochkonzentriert), d (durchschnittlich) = 200 nm, Teilchenzahldichte $10^4...10^5 \text{ cm}^{-3}$, T [K]: 294, p [mbar]: 1000, Methode: Aerosolkammer, Kontaktzeit: Stundenmaßstab, Nachweismethode: FTIR, C_g [cm^{-3}]: $10^{12}...10^{13}$, C_l [mol kg^{-1}]: NaNO_3 je nach relativer Feuchte 5...27, RF [%]: 44...88

Wahner *et al.* 1998a:

Substanz: N_2O_5 auf H_2O bzw. Wand, T [K]: 290...293, p [mbar]: 1000, Methode: Teflonkammer mit Beobachtung von HNO_3 , um Desorption zu quantifizieren, Kontaktzeit [s]: Stundenmaßstab, Nachweismethode: FTIR, RF [%]: 5...55, variierte Größen: RF und dadurch Abbau von HNO_3 an Teflonwand

Watson *et al.* 1990:

Substanz: HCl auf H_2SO_4 -Tropfen, T [K]: 283, p [mbar]: 4...15 (He und H_2O), Methode: Durchleitung eines vibrierenden Stroms monodisperser Tropfen ($d = 110...280 \text{ }\mu\text{m}$) durch HCl -haltige Gasphase, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: Tropfen: 1100...2500, Kontaktzeit [ms]: 0,7...2, Nachweismethode: HCl in der Gasphase durch Laserabsorption in White-Anordnung, C_g [cm^{-3}]: $8 \cdot 10^{12}$, $X_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [%]: 0...73, RF [%]: 100

Welter *et al.* 1991:

Substanz: SO_2 auf Wasser, T [K]: 298, p [mbar]: 1013, Methode: Liquid jet, d [μm]: 100, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: Jet 500...600, Kontaktzeit [ms]: 0,03...1, Nachweismethode: IC, C_g [cm^{-3}]: $2,5 \cdot 10^{15}$

Williams *et al.* 1994:

Substanz: N_2O_5 und ClONO_2 sowie HCl und HNO_3 auf Schwefelsäurelösungen, T [K]: 220 ± 5 , Methode: KC, Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $10^{10}...10^{12}$, $X_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [%]: 50...95

Winkler et al. 1991:

Substanz: NO und NO₂ auf NaCl-Tabletten ($d = 8$ mm), T [K]: 263...333, p [mbar]: $1 \dots 10 \cdot 10^{-6}$, Nachweismethode: MS für Gasphase, Röntgen Photoelektronen-Spektroskopie für Festkörper, Kontaktzeit [min]: ≤ 15 , C_g [cm⁻³]: $(2 \dots 25) \cdot 10^{14}$

Worsnop et al. 1989:

Substanz: SO₂ und H₂O₂ auf Wasser, T [K]: 260...292, p [mbar]: 7...80, Methode: monodisperser Tropfenstrahl, $d = 64 \dots 270$ μm , Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: 1500...4400, Kontaktzeit [ms]: 0,7...14, Nachweismethode: Laserabsorption, C_g [cm⁻³]: 10^{13} bzw. 10^{15} , RF [%]: 100, variierte Größen: pH, Tropfengröße, Kontaktzeit

Zelenov et al. 2002:

Substanz: NO₂ auf NaCl-Salz ($d \sim 0,1$ mm), T [K]: 298, p [mbar]: 1...2, Methode: FR mit durch Eintauchen in Salz-Lösung und anschließendes Trocknen beschichteter Lanze, Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: 200...300 (MS), 200...1500 (MIESR), Kontaktzeit [s]: $\sim 0,2$, Nachweismethode 1: MIESR für C_g [cm⁻³]: $10^{10} \dots 10^{12}$, 2: MS für C_g [cm⁻³]: $10^{12} \dots 5 \cdot 10^{13}$, C_{H_2O} [cm⁻³]: $2 \cdot 10^{12} \dots 2 \cdot 10^{16}$

Zetzsch und Behnke 1992:

Substanz: N₂O₅ auf NaCl-Aerosol, T [K]: 292, Methode: Aerosol-Smogkammer, Kontaktzeit: < 4 h, Nachweismethode: GC von Kohlenwasserstoffen (ppb-Maßstab) nach Reaktion mit abgebauten Cl bzw. OH, C_g [ppb]: 10...50, RF [%]: 71...92

Zhang et al. 1994:

Substanz: HCl und ClONO₂ in He auf SAT- ($d > 0,1$ mm) sowie Eisfilm ($d = 15 \dots 25$ μm), T [K]: 192...215, p [mbar]: 0,7...2,5, Methode: FR mit beschichteter Wand, Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: 1100...2000, Kontaktzeit [s]: < 180 , Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: $(1 \dots 30) \cdot 10^9$, $X_{H_2SO_4}$ [%]: 57,7, p_{H_2O} [mbar]: $\sim (5 \dots 80) \cdot 10^{-5}$

Zhang et al. 1994a:

Substanz: HCl, HOCl und ClONO₂ auf Schwefelsäurefilm ($d \sim 0,1$ mm) (I), T [K]: 196...220, p [mbar]: 0,6, Methode: FR mit beschichtetem Boden, Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: 890, Kontaktzeit [s]: < 600 , Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: $(1 \dots 30) \cdot 10^9$, $X_{H_2SO_4}$ [%]: 48...70, p_{H_2O} [mbar]: $\sim 5 \cdot 10^{-4}$

Zhang et al. 1995:

Substanz: ClONO₂ und N₂O₅ auf H₂SO₄/HNO₃-ternären Mischungen (Film), T [K]: 195...227, p [mbar]: 0,5, Methode: wwR, Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: 1500...1900, Nachweismethode: CIMS, C_g [cm⁻³]: $2 \cdot 10^{11}$, RF [%]: 100

Zhang et al. 1995a:

Substanz: ClONO₂ und N₂O₅ auf Schwefelsäurefilm und kristallinem SAM (84,5 % H₂SO₄) ($d \sim 0,1$ mm), T [K]: 190...240, p [mbar]: 0,5...0,8, Methode: FR, Fließgeschwindigkeit [cm s⁻¹]: 810...1800, Nachweismethode: MS, C_g [cm⁻³]: $\sim 10^{11}$, C_l [mol L⁻¹]: 75...85, p_{H_2O} [mbar]: $\sim (0,1 \dots 5) \cdot 10^{-4}$

Zhang et al. 1996:

Substanz: HONO in He auf H_2SO_4 sowie HCl auf HONO-dotierter H_2SO_4 , T [K]: 207...230, p [mbar]: 0,5, Methode: wwR ($d = 0,1$ mm), Einlass durch Injektor, Fließgeschwindigkeit [cm s^{-1}]: 1700...2000, Kontaktzeit [s]: bis > 3000 , Nachweismethode: MS, C_g [cm^{-3}]: $\sim 10^{10}$, $X_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [%]: 60...75, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ [mbar]: $\sim 6 \cdot 10^{-4}$

Zondlo et al. 1997:

Substanz: HNO_3 auf dünnem Eisfilm ($d \sim 50$ nm), T [K]: 211, Methode: KC, Teilchenfluss [s^{-1}]: $10^{13} \dots 4 \cdot 10^{16}$, Kontaktzeit [s]: X00, Nachweismethode: MS, FTIR-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie, RF [%]: 100

Zondlo et al. 1998:

Substanz: ClONO_2 , N_2O_5 und HNO_3 auf Eisfilm, $d = 10 \dots 50$ nm, T [K]: 185, p [mbar]: N_2O_5 : $10^{-6} \dots 2 \cdot 10^{-5}$, ClONO_2 : $8 \cdot 10^{-7} \dots 5 \cdot 10^{-5}$, HNO_3 : $1,5 \cdot 10^{-7} \dots 1,2 \cdot 10^{-5}$, Methode: KC, Filmerzeugung durch Kondensation aus der Gasphase bei 185 K durch Erhöhung des zugeführten H_2O -Dampfdrucks, Nachweismethode: FTIR-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie, C_g [cm^{-3}]: wie Gesamtdruck, da Zufuhr reiner Substanzen, RF [%]: 100, variierte Größen: durch Änderung der H_2O -Zufuhr Aufnahme von Desorptionsspektren

Lebenslauf

Swen Wagner

Bogenstr. 5a
46236 Bottrop

geboren: 24.6.1970 in Osnabrück

Familienstand: ledig

September 1976-Juli 1980	Grundschule Westerkappeln
September 1980-Mai 1989	Kardinal-von-Galen-Gymnasium Mettingen: Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife
Juni 1989-September 1990	Zivildienst in der Osning-Jugendherberge Bad Driburg
Oktober 1990-Mai 1996	Studium der Chemie an der Universität-Gesamthochschule Essen
November 1995-Mai 1996	Anfertigung der Diplomarbeit zum Thema „UV-spektrometrischer Nachweis von ClO-Radikalen mittels CCD-Kamera in kinetischen Experimenten“, Wissenschaftliche Anleitung, Prof. Dr. R. Zellner
August 1996-Juli 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Essen
seit August 1996	Anfertigung der vorliegenden Promotionsarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Essen unter Anleitung von Prof. Dr. R. Zellner
Persönliche Interessen:	Musik, Sprache, Fahrrad fahren